

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-124889
(43)Date of publication of application : 13.05.1997

(51)Int.Cl. C08L 55/02
C08L 25/12
C08L 25/12
C08L 51/00

(21)Application number : 07-287244 (71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP
(22)Date of filing : 06.11.1995 (72)Inventor : KASHIWAGI HIROKI
ISHIGA SHIGETO
GOTO AKIKO

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

$$Gr = \frac{y - x \cdot R}{x \cdot K} \times 100$$

$$\frac{30(1-x)}{K} < Gr < \frac{80(1-x)}{K}$$

$$0.30 < \frac{\text{グラフト共重合体Aから得たポリ共重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBから得たポリ共重合体}} < 0.90$$

$$0.40 < \frac{\text{グラフト共重合体A及びBから得たポリ共重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びB + 硬質共重合体C}} < 0.50$$

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition good in moldability and giving molded products good in impact resistance, chemical resistance and appearance by compounding two kinds of specific graft copolymers and a rigid copolymer.

SOLUTION: Thus resin composition comprises (A) a graft copolymer {the graft degree Gr% of the equation I [(x) is the weight of a sample; (y) is the weight of acetone insolubles at the ordinary temperature] satisfies the inequality II (R is the fraction of a dienic rubbery polymer)}

produced by emulsion-grafting a monomer mixture (comprising 40-80wt.% of an aromatic

vinyl monomer, 20-60wt.% of a vinyl cyanide monomer and 0-20wt.% of a vinylic comonomer) to the dienic rubber polymer having a weight-average particle diameter of 0.10-0.65µm, (B) a graft copolymer obtained by emulsion-polymerizing the above

monomer mixture to an acrylic rubber polymer, and (C) a rigid copolymer produced by copolymerizing the above monomer mixture, in the composition ratios of the inequalities III and IV.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3538489

[Date of registration] 26.03.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The thermoplastics constituent characterized by coming to contain graft copolymer A shown below, graft copolymer B, and the hard copolymer C by the presentation ratio of a bottom type (3) and (4).

Graft-copolymer A: Graft copolymer A is defined as follows.

- (1) The weighted mean particle size of that it is the graft copolymer which carried out the emulsification graft polymerization of the monomer mixture which consists of 40 - 80 % of the weight of aromatic series vinyl monomers, 20 - 60 % of the weight of vinylcyanide monomers, and 0 - 20 % of the weight of vinyl monomers which can be copolymerized, and obtained it under existence of a diene system gum polymer latex, and (2) diene system gum polymer should have the particle diameter of 0.10-0.65 micrometers.
- (3) The diene system gum polymer molar fraction R should be the thing of 0.3-0.8.
- (4) The extractives when giving graft copolymer A to an ordinary temperature acetone extraction should be with a weight average molecular weight of 200,000 or more things.
- (5) The rate Gr of a graft expressed with the bottom type of graft copolymer A (1) should fill a bottom type (2).

[Equation 1]

$$Gr = \frac{y - x \cdot R}{x \cdot R} \times 100 \quad (1)$$

[Equation 2]

$$\frac{30(1-R)}{R} < Gr < \frac{80(1-R)}{R} \quad (2)$$

(Here, a notation has following semantics.)

x: Weight of the ordinary-temperature acetone insoluble matter the weight of a graft-copolymer constituent sample, and among y:x, Gr: Rate of graft %

Graft-copolymer B: Graft copolymer B is defined as follows.

- (1) It is the polymer to which the vinyl monomer mixture beyond 2 weight twice was made to react by the emulsion-polymerization method to the solid content of this latex under existence of the acrylic gum polymer latex 100 weight section (solid content criteria).
- (2) Vinyl monomer mixture should consist of 40 – 80 % of the weight of aromatic series vinyl monomers, 20 – 60 % of the weight of vinylcyanide monomers, and 0 – 20 % of the weight of vinyl monomers which can be copolymerized.
- (3) It is obtained when an acrylic gum polymer carries out the emulsion polymerization of the monomer mixture of 70 – 100 % of the weight of ester compounds of the monohydric alcohol and the acrylic acid which are 2-12 carbon numbers, 0 – 30 % of the weight of vinyl monomers which can be copolymerized, and 0 – 3 % of the weight of polyfunctional vinyl monomers.

Hard copolymer C: The hard copolymer C is defined as follows.

- (1) The hard copolymer C by which the polymerization might be carried out in the monomer mixture with which an aromatic series vinyl monomer consists of 0 – 20 % of the weight of vinyl monomers which a vinylcyanide monomer copolymerizes [20 – 60 % of the weight and] 40 to 80% of the weight.

[Equation 3]

$$0.20 < \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}} < 0.90 \quad (3)$$

[Equation 4]

$$0.05 < \frac{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びB + 硬質共重合体C}} < 0.50 \quad (4)$$

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a thermoplastics constituent. It has in more detail the shock resistance and chemical resistance which consist two sorts or a specific graft copolymer of two sorts and a copolymer in a specific graft copolymer, good fabrication nature, and a good appearance, and is related with a thermoplastics constituent useful also although itself blends this with other resin and it is not only used as a shock-proof resin ingredient, but builds a shock-proof resin constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Graft copolymerization is a well-known thing as one of the approaches which obtains shock-proof resin, and the object for prizes of the graft copolymerization thermoplastics constituent manufactured by carrying out the polymerization of the monomer (for example, styrene + acrylonitrile) which should give a resinic body polymer to the bottom of existence of a gum polymer (for example, latex of a conjugated diene polymer) is carried out as shock-proof resin. Among these, the graft copolymer which consists of polybutadiene / styrene / acrylonitrile is prominent as ABS plastics.

[0003] However, it was that in which properties, such as chemical resistance -- a crack will occur and the phenomenon which it fractures in being remarkable will be observed if a specific chemical is contacted according to stress loaded condition in ABS plastics -- are inferior, for example. In order to obtain the resin which was excellent in these properties, the approach (for example, JP,47-5594,A) to which the blending ratio of coal of the acrylonitrile component in ABS plastics is made to increase, the approach (JP,54-40258,B, JP,63-28460,B) of mixing ABS plastics, and acrylic rubber / styrene / acrylonitrile (ASA resin), the approach (JP,63-22222,B) of carrying out acrylic ester system polymer addition at ABS plastics, the approach (JP,57-22064,B, JP,2-175745,A) of mixing two sorts of characteristic graft copolymers, etc. are learned.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although these techniques can be said to be a thing significant as what gave solution as it is to the existing technical problem, it should not be completely satisfied as far as this invention persons know

that will produce a defect phenomenon in the appearance of a cast in one side, or injection-molding nature, extrusion-molding nature, a sheet vacuum (compressed air) moldability, etc. will become inadequate etc.

[0005] That is, in what is proposed by JP,47-5594,A, JP,54-40258,B, JP,63-22222,B, JP,63-28460,B, etc. among the proposed approaches, the poor surface appearance said to the surface state of an injection-molding object as a defect phenomenon, for example, the flow mark, or the poor surface appearance said to the front face of an extrusion-molding object as a die band or a pit mark by observing a surface exfoliation phenomenon may be observed, and it had become a big problem on use. Furthermore, in order that the melt viscosity of resin may go up by what is proposed by JP,47-5594,A etc., not only extrusion-molding nature falls, but as for the high part of draw magnification, such as the corner section of a box, thickness tended to have become [tend] an ununiformity also on the occasion of sheet vacuum (compressed air) shaping. Moreover, the proposing [by JP,57-22064,B and JP,2-175745,A] thing of chemical resistance is inadequate, and it had become a use top problem too in the field for which chemical resistance is needed more.

[0006] In case this invention fabricates shock resistance, chemical resistance, a good mold-goods appearance, and the sheet manufactured by the extrusion casting method in the target configuration by the vacuum (compressed air) casting method in view of the above-mentioned actual condition, in the corner section of a box etc., the high part of draw magnification is also to offer the thermoplastics constituent which has an outstanding moldability from which thickness becomes homogeneity.

[0007]

[Means for Solving the Problem] That the above-mentioned technical problem should be solved, this invention persons reached this invention, as a result of repeating research wholeheartedly. To the diene system gum polymer which has a specific mean diameter, namely, the aromatic series vinyl monomer of a specific rate, The specific graft copolymer which comes to carry out the graft reaction of the monomer mixture which consists of a vinylcyanide monomer and a vinyl monomer which can be copolymerized by the emulsion-polymerization method (A), The graft copolymer which comes to carry out the graft reaction of the monomer mixture which becomes an acrylic gum polymer from the aromatic series vinyl monomer of a specific rate, a vinylcyanide monomer, and the vinyl monomer that can be copolymerized by the emulsion-polymerization method (B), In the conventional constituent, the resin constituent which specification comes out of the hard copolymer (C) which has them and compatibility comparatively, and comes to mix uniformly finds out having the

outstanding chemical resistance which was not obtained, shock resistance, fabrication nature, and an appearance, and reaches this invention.

[0008] That is, this invention offers the thermoplastics constituent characterized by coming to contain graft copolymer A shown below, graft copolymer B, and the hard copolymer C by the presentation ratio of a bottom type (3) and (4), in order to solve the above-mentioned technical problem.

Graft-copolymer A: Graft copolymer A is defined as follows.

[0009] (1) The weighted mean particle size of that it is the graft copolymer which carried out the emulsification graft polymerization of the monomer mixture which consists of 40 - 80 % of the weight of aromatic series vinyl monomers, 20 - 60 % of the weight of vinylcyanide monomers, and 0 - 20 % of the weight of vinyl monomers which can be copolymerized, and obtained it under existence of a diene system gum polymer latex, and (2) diene system gum polymer should have the particle diameter of 0.10-0.65 micrometers.

[0010] (3) The diene system gum polymer molar fraction R should be the thing of 0.3-0.8.

(4) The extractives when giving graft copolymer A to an ordinary temperature acetone extraction should be with a weight average molecular weight of 200,000 or more things.

(5) The rate Gr of a graft expressed with the bottom type of graft copolymer A (1) should fill a bottom type (2).

[0011]

[Equation 5]

$$Gr = \frac{y - x \cdot R}{x \cdot R} \times 100$$

[0012]

[Equation 6]

$$\frac{30(1-R)}{R} < Gr < \frac{80(1-R)}{R} \quad (2)$$

(Here, a notation has following semantics.)

x: Weight of the ordinary-temperature acetone insoluble matter the weight of a graft-copolymer constituent sample, and among y:x, Gr: Rate of graft %

[0013] Graft-copolymer B: Graft copolymer B is defined as follows.

(1) It is the polymer to which the vinyl monomer mixture beyond 2 weight twice was made to react by the emulsion-polymerization method to the solid content of this latex under existence of the acrylic gum polymer latex 100 weight section (solid content criteria).

[0014] (2) Vinyl monomer mixture should consist of 40 - 80 % of the weight of aromatic series vinyl monomers, 20 - 60 % of the weight of vinylcyanide monomers, and 0 - 20 % of the weight of vinyl monomers which can be copolymerized.

(3) It is obtained when an acrylic gum polymer carries out the emulsion polymerization of the monomer mixture of 70 - 100 % of the weight of ester compounds of the monohydric alcohol and the acrylic acid which are 2-12 carbon numbers, 0 - 30 % of the weight of vinyl monomers which can be copolymerized, and 0 - 3 % of the weight of polyfunctional vinyl monomers.

[0015] Hard copolymer C: The hard copolymer C is defined as follows.

(1) The hard copolymer C by which the polymerization might be carried out in the monomer mixture with which an aromatic series vinyl monomer consists of 0 - 20 % of the weight of vinyl monomers which a vinylcyanide monomer copolymerizes [20 - 60 % of the weight and] 40 to 80% of the weight.

[0016]

[Equation 7]

$$0.20 < \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}} < 0.90 \quad (3)$$

[0017]

[Equation 8]

$$0.05 < \frac{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びB + 硬質共重合体C}} < 0.50 \quad (4)$$

[0018]

[Embodiment of the Invention] the thermoplastics constituent by this invention is set to graft copolymer A which was made to carry out the emulsion polymerization of the specific monomer to the bottom of existence of a diene system gum polymer latex,

and was obtained, and graft copolymer B which was made to carry out the emulsion polymerization of the specific monomer to the bottom of existence of an acrylic gum polymer latex, and was obtained from a specific monomer — substantial — a presentation — the uniform hard copolymer C is blended.

[0019] Although all the monomers that should serve as a "branch" do not combine with the gum polymer which is a "trunk" and do not necessarily serve as a "branch" as a usual state of I and a graft copolymer (1) general explanation graft copolymer, coexistence of the polymer of the monomer origin for "branches" with which the "graft copolymer" as used in the field of this invention does not serve as such a "branch" according to the place used commonly is permitted.

[0020] 1) The emulsification graft polymerization of the graft copolymers A and B in gum polymer this invention may be carried out to the bottom of existence of the below-mentioned gum polymer latex in the monomer mixture which should serve as a "branch." As for the gum polymer which is the "trunk" of a graft copolymer, a thing with the glass transition temperature lower than ordinary temperature is applicable. Such a gum polymer can be conventionally manufactured by the well-known emulsion-polymerization method.

2) The graft polymerization reaction of the graft copolymerization thermoplastics constituent by graft polymerization this invention may be carried out by the emulsion-polymerization method under existence of the latex of the below-mentioned rubber polymer in an aromatic series vinyl monomer, a vinylcyanide monomer, and other vinyl monomer mixture that can be copolymerized. Graft copolymerization conditions do not differ on the place and the essential target which are commonly used by manufacture of ABS plastics, as long as this invention predetermined requirements are satisfied. Moreover, the graft copolymerization conditions of graft copolymers A and B do not need to be the same, and can choose the optimal conditions respectively.

[0021] As an aromatic series vinyl monomer used by <monomer> this invention, they are styrene and a side chain or (reaching) nuclear substitution styrene (substituent, a low-grade alkyl group, a lower alkoxy group, a trifluoromethyl radical, a halogen atom, in addition to this), for example, alpha methyl styrene, p-methyl styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene, nuclear halogenation styrene, alpha- or beta-vinyl naphthalene, and other *****. These may be used together by the inside of a group, or between groups. The class of monomer used for graft copolymers A and B (and the hard copolymer C) may be the same, or may differ.

[0022] There are acrylonitrile, a methacrylonitrile, alpha-chloro acrylonitrile, etc. in

the vinylcyanide monomer used by this invention. These may be one sort or two sorts or more of mixture. A monomer may carry out little concomitant use of the comonomer in which these and copolymerization are possible, unless the meaning of this invention is spoiled. As such a monomer, ester with the alkanol of the range of 1-10 especially methyl acrylate and methyl methacrylate, a diene monomer, a divinylbenzene, alkylene (Pori) GURIKORUJI (meta) acrylate, and others have an acrylic acid thru/or a methacrylic acid, and a carbon number.

[0023] <Graft polymerization reaction> graft copolymerization is performed to the bottom of existence of a polymerization initiator. as an initiator (or catalyst) which can be used, there are azobis system catalysts, such as hydronalium peroxidation alkyls, such as peroxide catalyzers, such as persalt catalysts, such as peroxy-acid catalysts, such as persulfuric acid, a peracetic acid, and a fault phthalic acid, potassium persulfate, and ammonium persulfate, a hydrogen peroxide, a benzoyl peroxide, peroxidation KURORU benzoyl, peroxidation naphthyl, an acetyl peroxide, benzoyl-peroxide acetyl, and peroxidation lauryl, and hydronalium peroxidation t-butyl, and azobisisobutyronitril, and these are independent -- or it is used by two or more sorts, mixing. These can also be used as a redox catalyst again combining a reducing agent.

[0024] Graft copolymerization can be performed to the bottom of existence of a chain transfer agent. Although there is especially no limit as a chain transfer agent used by this invention, terpinolenes, such as n octyl mercaptan, n-dodecyl mercaptan, and t-dodecyl mercaptan, or alpha-methyl styrene linear dimer is used, for example. The range of 55-75 degree-C** of 50-85 degrees C is preferably suitable for the polymerization temperature conditions in graft copolymerization. In the case of less than 50 degrees C, a polymerization reaction rate is small, and it is not practical, and since the yield of a congelation or an affix increases at once and the decline in polymerization yield and the debasement of a final product are caused when exceeding 85 degrees C on the other hand, it is not desirable.

[0025] About manufacture of a graft copolymer, the graft copolymer latex first specified as the below-mentioned range is manufactured, and a direct graft copolymer may be manufactured, without mixing the hard polymer latex obtained by copolymerizing an aromatic series vinyl monomer, a vinylcyanide monomer, and the vinyl monomer that can be copolymerized, and mixing a hard polymer latex. At this time, the weight ratio of the monomer of the monomer for "branches" of the graft copolymer latex to mix and the weight ratio of the monomer of a hard polymer latex may be the same, and may differ from each other.

[0026] Other graft copolymerization conditions do not differ on the place and the essential target which are commonly used by manufacture of ABS plastics. The monomer for graft copolymerization may introduce the whole quantity with a polymerization system at a stretch, and may introduce it gradually. Moreover, the temperature under polymerization can also be changed with time.

[0027] (2) The gum polymer of the "trunk" of graft copolymer A1 gum polymer graft copolymer A is a diene system gum polymer. Specifically, the copolymer which contains the homopolymer and such conjugated diene of the diene of 4-5 carbon numbers, 1 [for example,], three butadienes, an isoprene, or a chloroprene 50% of the weight or more is typical. a copolymer -- a random copolymer and a block copolymer -- you may be any. As a monomer which can be used in order to carry out copolymerization to conjugated diene, especially a butadiene, vinylcyanide system monomers, such as acrylic monomers, such as aromatic series vinyl system monomers, such as styrene, alpha-methyl styrene, and vinyltoluene, an acrylic acid, a methacrylic acid and its methyl, ethyl, propyl, and n-butyl, AKURIRO nit nil, and a methacrylonitrile, etc. are mentioned. the latex of such a gum polymer -- a predetermined monomer thru/or its mixture -- the inside of an aquosity medium -- one time -- or it can manufacture by carrying out an emulsion polymerization gradually.

[0028] Mean particle diameter makes preferably 0.10-0.65 micrometers of diene system gum polymers of the "trunk" of graft copolymer A the range of 0.15-0.45-micrometer particle size. In 0.10 micrometers or less, the shock resistance of the resin finally obtained becomes what was remarkably inferior, and fabrication nature also runs short of it. Since an appearance falls, and only shock-proof low resin is obtained in 0.65 micrometers or more, and destabilization of a latex is caused in the case of emulsification graft polymerization and problems, such as an increment in the amount of scales under polymerization, arise, it is not desirable.

[0029] The thing which obtained by performing the above actuation of [the diene system gum polymer latex of the diameter of a large drop can choose manufacture conditions comparatively, can obtain the thing of the diameter of a direct large drop, manufacture the diene system gum polymer latex of the diameter of a granule, and] particle-size hypertrophy may be used. Particle-size hypertrophy can add a mineral acid, an organic acid, etc. to the approach and latex which are remelted once it freezes a well-known approach, for example, a latex, and can be performed by the approach of reducing pH of a latex temporarily, the method of applying shearing force to a latex, etc. (JP,54-133588,A, JP,59-202211,A). Since adjustment of particle

diameter is easy for the approach of adding phosphoric acid or an acetic anhydride to a latex especially, it is desirable. The particle size distribution of a diene system gum polymer does not necessarily need to be monophasic, and may be multiphasic, i.e., various particle size, mixture. The weighted mean particle size of the diene system gum polymer latex in this invention is measured by "N4S" by the U.S. coal tar company.

[0030] 2) The monomer mixture used in case graft polymerization and graft copolymer graft copolymer A is manufactured is 45 – 80 % of the weight, 20 – 55 % of the weight, and 0 – 20 % of the weight preferably, respectively 40 – 80 % of the weight of aromatic series vinyl monomers, 20 – 60 % of the weight of vinylcyanide monomers, and 0 – 20 % of the weight of vinyl monomers which can be copolymerized. If a vinylcyanide monomer increases and workability and a color tone will fall and decrease, chemical resistance falls and is not more desirable than these weight ratio range. the diene system gum polymer molar fraction in graft copolymer A — 0.3 to 0.8 — it is 0.35–0.7 preferably. If there are few gum polymer contents than this range, this invention constituent does not have sufficient shock resistance, and sufficient rigidity will not be acquired if higher than this range.

[0031] The extractives when carrying out the acetone extraction of the graft copolymer A in ordinary temperature are 200,000 or more weight average molecular weight. If molecular weight is lower than this value, fabrication nature will fall and sufficient rigidity will not be acquired. The graft copolymer with the extract of such molecular weight is obtained by adjusting the amount of the polymerization temperature of graft polymerization, a chain transfer agent, and an initiator etc. The insoluble matter when carrying out the acetone extraction of the graft copolymer A in ordinary temperature fills a bottom type (1) and (2).

[0032]

[Equation 9]

$$Gr = \frac{y - x \cdot R}{x \cdot R} \times 100 \quad (1)$$

[0033]

[Equation 10]

$$\frac{30(1-R)}{R} < Gr < \frac{80(1-R)}{R} \quad (2)$$

[0034] (Here, a notation has following semantics.)

x: Weight of the ordinary-temperature acetone insoluble matter the weight of a graft-copolymer constituent sample, and among y:x, Gr: Rate of graft %

[0035] From the range of an upper type, if it shifts, about [that sufficient mechanical strength cannot be discovered] and fabrication nature will also fall. The graft copolymer with such a value is obtained by adjusting the amount of the amount of monomer mixture, the polymerization temperature of graft polymerization, a chain transfer agent, and an initiator etc.

[0036] (3) The glass-transition temperature is lower than ordinary temperature, and the acrylic gum polymer used by graft copolymer B1 rubber-polymer latex graft copolymer B is obtained by carrying out the emulsion polymerization of the monomer mixture of 2-12 carbon numbers, desirable 70 - 100 % of the weight of ester compounds of 4-8 monohydric alcohol and acrylic acids and 0 - 30 % of the weight of vinyl monomers which can be copolymerized, and 0 - 3 % of the weight of polyfunctional vinyl monomers, and are butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, etc. a carbon number -- the above -- since sufficient rubber elasticity is not obtained as it is out of range, it is not desirable. The number of these acrylic ester compounds one, and two or more sorts may be mixed and they may be used. the latex of such a rubber polymer -- a predetermined monomer thru/or its mixture -- the inside of an aqueous medium -- one time -- or it can manufacture by carrying out an emulsion polymerization gradually.

[0037] 0.05-0.50 micrometers of particle size of a rubber polymer are in the range of 0.10-0.40-micrometer particle size preferably. In 0.05 micrometers or less, the shock resistance of the resin finally obtained becomes what was remarkably inferior, and fabrication nature also runs short of it. There is a possibility that an appearance may fall, in 0.35 micrometers or more. It is the same as that of the case of graft copolymer A comparatively that the thing which obtained by performing actuation of particle-size hypertrophy may be used in order [being above] to obtain the purpose particle size about the latex of the diameter of a granule of the gum polymerization latex of the diameter of a large drop. The particle size distribution of an acrylic gum polymer does not necessarily need to be monophasic, and may be multiphasic, i.e., various particle size, mixture. The weighted mean particle size of an acrylic gum polymer latex is measured by "N4S" by the U.S. coal tar company.

[0038] 2) Graft polymerization and a graft copolymer gum polymer content are the 200 - 550 weight sections preferably more than the monomer mixture 200 weight section

to the acrylic gum polymer 100 weight section. If there is less monomer mixture than this range, this invention constituent cannot acquire a good appearance, and if [than this range] more, sufficient chemical resistance cannot be obtained. The weight ratios of the monomer for "branches" in graft copolymer A are 45 - 80 % of the weight, 20 - 55 % of the weight, and 0 - 20 % of the weight preferably, respectively 40 - 80 % of the weight of aromatic series vinyl monomers, 20 - 60 % of the weight of vinylcyanide monomers, and 0 - 20 % of the weight of vinyl monomers which can be copolymerized. If a vinylcyanide monomer increases and workability and a color tone will fall and decrease, chemical resistance falls and is not more desirable than these weight ratio range.

[0039] the hard copolymer C which constitutes II and a hard copolymer C this invention constituent -- 0 - 20 % of the weight of vinyl monomers [an aromatic series vinyl monomer] which 40 - 80 % of the weight and a vinylcyanide monomer copolymerize [20 - 60 % of the weight and] -- desirable -- respectively -- 45 - 75 % of the weight, 25 - 55 % of the weight, and 0 - 20 % of the weight -- since -- it is the polymerization product of the becoming monomer mixture. If a vinylcyanide monomer increases and workability and a color tone will fall and decrease, chemical resistance falls and is not more desirable than these weight ratio range.

[0040] The aromatic series vinyl monomer which is the constituent of the above-mentioned copolymer, a vinylcyanide monomer, and the vinyl monomer which can be copolymerized are the same as that of the object previously illustrated as a constituent of a graft copolymer. The above-mentioned polymerization method and above-mentioned polymerization conditions of a copolymer can choose suitably approaches, such as a solution polymerization method, a bulk-polymerization method, and a suspension-polymerization method, from a batch or the continuation approach (the detail of the manufacture approach is for example, referring to JP,62-1720,A).

[0041] The presentation of the monomer component which constitutes the graft copolymers A and B and the hard copolymer C in this invention does not necessarily mean that both presentation is completely the same that what is necessary is just to be within limits limited above respectively. However, if both presentation is made remarkably different even if both are said within the limits, are chosen and are put together, since the compatibility of both resin will be inferior and physical properties will fall, it is not desirable.

[0042] The thermoplastics constituent by "thermoplastics constituent" this invention consists of graft copolymers A and B and the hard copolymers C which were explained above, and the presentation ratio exists within limits shown in (3) and (4)

types. If the loadings of each copolymer separate from the range of (3) and (4) types, the target physical properties are not acquired and it cannot consider as a chemical-resistant good thermoplastics constituent.

[0043]

[Equation 11]

$$0.20 < \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム重合体}} < 0.90 \quad (3)$$

[0044]

[Equation 12]

$$0.05 < \frac{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びB + 共重合体C}} < 0.50 \quad (4)$$

[0045] (3) The gum polymer with which the gum polymer contained in the thermoplastics constituent concerning this invention is brought about from graft copolymer A must be 20 - 90 % of the weight per sum total of the gum polymer of graft copolymers A and B as shown in a formula. Furthermore, the sum total of the gum polymer brought about from graft copolymers A and B must be 5 - 50 % of the weight per [of graft copolymers A and B and the hard copolymer C] sum total as shown in (4) types.

[0046] What is necessary is to just be based on the well-known mixed kneading approach, in order to blend a graft copolymer and a copolymer and to carry out mixed kneading. Under the present circumstances, the temperature to knead is good to choose in the range of the temperature which does not start resin burning from the temperature which a constituent fuses. One sort or two sorts of mixture of these copolymers used as powder, a bead, a flake, or a pellet can be used as a constituent with kneading machines, such as a 1 shaft extruder, a twin screw extruder or a Banbury mixer, a pressurized kneader, and 2 rolls, etc. Moreover, it can deposit, and it washes, and it mixes with un-drying one sort or two sorts of things of these copolymers which finished the polymerization depending on the case, and the approach of kneading can also be taken [it can dry and].

[0047] It can add in the constituent concerning this invention, combining suitably various resin additives, such as the class which does not check the property as resin and the lubricant of an amount, a release agent, a plasticizer, a coloring agent, an

antistatic agent, a flameproofing agent, an ultraviolet ray absorbent, a light-fast stabilizer, a heat-resistant stabilizer, and a bulking agent. By the various processing approaches, such as an injection-molding method, an extrusion method, a thermoforming method, and a press-forming method, the constituent concerning this invention can be used as mold goods, and can be used for the application as which chemical resistance, the outstanding workability, and outstanding shock resistance are required.

[0048]

[Example] Although a following example and the following example of a comparison are for explaining this invention still more concretely, this invention is not limited to the following examples, unless the summary is exceeded. In the following each example and examples of a comparison, the physical properties of shock-proof styrene resin were measured by the following approach.

[0049] (1) Izod-impactive-strength JIS It measured based on K7110.

(2) Melt flow rate JIS Based on K7210, it measured on conditions (220 degrees C and 10kg), and displayed more than in the outflow g for 10 minutes.

(3) Tensile strength JIS It measured based on K7113.

(4) VICAT softening temperature JIS It measured based on K7206.

(5) The mean particle diameter of the mean-particle-diameter latex of a latex was measured by "N4S" by the U.S. coal tar company.

[0050] (6) By "Shodex GPC SYSTEM-11" by Showa Denko, the weight average molecular weight of the extractives when giving a weight-average-molecular-weight graft copolymer to an ordinary temperature acetone extraction was measured, and was expressed with polystyrene conversion.

[0051] (7) The visual judgment of the gloss of an appearance injection-molding test piece (2.5mm in thickness, a width of 75mm, die length of 160mm) and extent of the flow mark was carried out as follows.

O : ** in which the fall of gloss or the flow mark is not accepted: The fall of gloss or the flow mark is accepted for a while. x : [0052] in which the fall of gloss or the flow mark is accepted considerably (8) By the bending form method, the critical distortion value of crack initiation [as opposed to chlorofluocarbon 141b for a chemical-resistant press-forming test piece (2mm in thickness, a width of 35mm, die length of 230mm)] was measured at the temperature of 23 degrees C, and was judged as follows.

O : a critical distortion value -- 0.8% or more Chemical resistance is very good. O : a critical distortion value -- 0.8 - 0.6% Chemical resistance is good. x : a critical

distortion value — 0.6% or less chemical resistance — defect [0053] [The example of manufacture]

The deionized water 150 section, the higher-fatty-acid soap (sodium salt of fatty acid which uses carbon number 18 as principal component) 4.0 section, and the sodium-hydroxide 0.075 section were taught to the autoclave made from manufacture 5LSUS of a manufacture A-1(1) conjugated-diene system gum polymer of 1 and a graft copolymer (A), and the temperature up was carried out to 68 degrees C after the nitrogen purge. After teaching 20% of the monomer mixture which consists of the (1,3-butadiene BD) 90 section, the (Styrene ST) 10 section, and the t-dodecyl mercaptan (TDM) 0.3 section, the potassium persulfate 0.135 section was added. Generation of heat took place by part for a divisor, and initiation of a polymerization was checked. 80% of continuation preparation of monomer mixture was ended 1 hour after [after adding potassium persulfate] at initiation and the time of 6 hours. Temperature was raised to 80 degrees C after monomer mixture addition termination, and the polymerization was advanced for further 1 hour. The obtained diene system gum polymer latexes were the solid content concentration of 39.5%, the mean particle diameter of 0.08 micrometers, and 95.0% of gel contents.

[0054] (2) The 100 sections and the deionized water 346 section (the moisture in a latex is included) were taught as solid content, and the temperature up of what carried out particle-size hypertrophy of the above-mentioned conjugated diene system rubber latex by using an acetic anhydride at 0.30 micrometers was carried out to 70 degrees C at the reactor of capacity 5L equipped with the manufacture stirring equipment of a graft copolymer, a heating cooling system and each raw material, and assistant brewing equipment. The (Styrene ST) 73.3 section, the acrylonitrile (AN) 48.9 section, the potassium persulfate 0.39 section, the disproportionation rosin acid potassium soap 2.4 section, the potassium-hydroxide 0.45 section, and the deionized water 41 section were added over 3 hours and 30 minutes from the time of amounting to 70 degrees C. Moreover, the middle, 30 minutes after having begun to add a monomer etc., the terpinolene (terpene system compound) 0.31 section was added. The reaction was continued for 30 more minutes after addition termination, it cooled, and the reaction was ended. It was made to solidify in addition, stirring in [after adding the antioxidant 2.5 section to this graft copolymer latex] the magnesium sulfate mixture solution heated at 95 degrees C, rinsing desiccation of the congelation was carried out, and the white powder-like resin constituent A-1 was obtained.

[0055] It carried out like the manufacture A-1 of an A-2(1) conjugated-diene system gum polymer (1).

(2) The 100 sections and the deionized water 451 section (the moisture in a latex is included) were taught as solid content, and the temperature up of what carried out particle-size hypertrophy of the above-mentioned conjugated diene system rubber latex by using an acetic anhydride at 0.25 micrometers was carried out to 70 degrees C at the reactor of capacity 5L equipped with the manufacture stirring equipment of a graft copolymer, a heating cooling system and each raw material, and assistant brewing equipment. The styrene 111.4 section, the acrylonitrile 74.3 section, the potassium persulfate 0.59 section, the terpinolene 0.46 section, the disproportionation rosin acid potassium soap 3.7 section, the potassium-hydroxide 0.45 section, and the deionized water 41 section were added over 5 hours and 30 minutes from the time of amounting to 70 degrees C. The reaction was continued for 30 more minutes after addition termination, it cooled, and the reaction was ended. It was made to solidify in addition, stirring in [after adding the antioxidant 2.5 section to this graft copolymer latex] the magnesium sulfate mixture solution heated at 95 degrees C, rinsing desiccation of the congelation was carried out, and the white powder-like resin constituent A-2 was obtained.

[0056] It carried out like the manufacture A-1 of an A-3(1) conjugated-diene system gum polymer (1).

(2) The 100 sections and the deionized water 218 section (the moisture in a latex is included) were taught as solid content, and the temperature up of what carried out particle-size hypertrophy of the above-mentioned conjugated diene system rubber latex by using an acetic anhydride at 0.30 micrometers was carried out to 70 degrees C at the reactor of capacity 5L equipped with the manufacture stirring equipment of a graft copolymer, a heating cooling system and each raw material, and assistant brewing equipment. At 60 degrees C, the sodium-pyrophosphate 0.43 section, the glucose 0.11 section, and the ferrous-sulfate 0.004 section which were dissolved in the water 14 section were added in the middle of the temperature up. When amounted to 70 degrees C, the styrene 25.7 section, the acrylonitrile 17.1 section, the terpinolene 0.11 section and the cumene hydroperoxide 0.21 section, the disproportionation rosin acid potassium soap 0.9 section, the potassium-hydroxide 0.16 section, and the deionized water 14 section were added over 20 minutes per hour. The reaction was continued for 30 more minutes after addition termination, it cooled, and the reaction was ended. It was made to solidify in addition, stirring in [after adding the antioxidant 5 section to this graft copolymer latex] the magnesium sulfate mixture solution heated at 95 degrees C, rinsing desiccation of the congelation was carried out, and the white powder-like resin constituent A-3 was obtained.

[0057] It carried out like the manufacture A-1 of an A-4(1) conjugated-diene system gum polymer (1).

(2) Use a phosphoric acid for the reactor of capacity 5L equipped with the manufacture stirring equipment of a graft copolymer, a heating cooling system and each raw material, and assistant brewing equipment for the above-mentioned conjugated diene system rubber latex. As solid content, what carried out particle-size hypertrophy was taught to 0.24 micrometers, and carried out the temperature up for the 100 sections and the deionized water 361 section to 74 degrees C at them. When amounted to 74 degrees C, while adding the potassium persulfate 0.59 section dissolved in the deionized water of the 44.6 sections, the monomer mixture of the styrene 130 section, the acrylonitrile 55.7 section, and the terpinolene 0.55 section was added over 4 hours and 30 minutes. The higher-fatty-acid soap (sodium salt of the fatty acid which uses a carbon number 18 as a principal component) of the 2.0 sections which dissolved the potassium hydroxide of the 0.38 sections in the deionized water of the 27.6 sections after 1 hour, and 2 hours and 30 minutes was added after [of addition initiation of monomer mixture] 30 minutes the middle. The reaction was continued for 30 more minutes after monomer mixture addition termination, it cooled, and the reaction was ended. It was made to solidify in addition, stirring in [after adding the antioxidant 4 section to this graft copolymer latex] the magnesium sulfate mixture solution heated at 95 degrees C, rinsing desiccation of the congelation was carried out, and the white powder-like resin constituent A-4 was obtained.

[0058] It carried out like the manufacture A-1 of an A-5(1) conjugated-diene system gum polymer (1).

(2) The 100 sections and the deionized water 712 section (the moisture in a latex is included) were taught as solid content, and the temperature up of what carried out particle-size hypertrophy of the above-mentioned conjugated diene system rubber latex by using an acetic anhydride at 0.30 micrometers was carried out to 70 degrees C at the reactor of capacity 5L equipped with the manufacture stirring equipment of a graft copolymer, a heating cooling system and each raw material, and assistant brewing equipment. The styrene 540 section, the acrylonitrile 360 section, the potassium persulfate 2.88 section, the terpinolene 2.25 section, the disproportionation rosin acid potassium soap 18 section, the potassium-hydroxide 3.33 section, and the deionized water 199 section were added over 7 hours and 30 minutes from the time of amounting to 70 degrees C. The reaction was continued for 30 more minutes after addition termination, it cooled, and the reaction was ended. It was made to solidify in

addition, stirring in [after adding the antioxidant 2.5 section to this graft copolymer latex] the magnesium sulfate mixture solution heated at 95 degrees C, rinsing desiccation of the congelation was carried out, and the white powder-like resin constituent A-5 was obtained.

[0059] It carried out like the manufacture A-1 of an A-6(1) conjugated-diene system gum polymer (1).

(2) The 100 sections and the deionized water 10 section (the moisture in a latex is included) were taught as solid content, and the temperature up of what carried out particle-size hypertrophy of the above-mentioned conjugated diene system rubber latex by using an acetic anhydride at 0.30 micrometers was carried out to 70 degrees C at the reactor of capacity 5L equipped with the manufacture stirring equipment of a graft copolymer, a heating cooling system and each raw material, and assistant brewing equipment. The styrene 6.7 section, the acrylonitrile 4.4 section, the potassium persulfate 0.1 section, the terpinolene 0.05 section, the disproportionation rosin acid potassium soap 0.2 section, the potassium-hydroxide 0.04 section, and the deionized water 12 section were added over 1 hour from the time of amounting to 70 degrees C. The reaction was continued for 30 more minutes after addition termination, it cooled, and the reaction was ended. It was made to solidify in addition, stirring in [after adding the antioxidant 2.5 section to this graft copolymer latex] the magnesium sulfate mixture solution heated at 95 degrees C, rinsing desiccation of the congelation was carried out, and the white powder-like resin constituent A-6 was obtained.

[0060] It carried out like the manufacture A-1 of an A-7(1) conjugated-diene system gum polymer (1).

(2) In the manufacture A-1 of a graft copolymer (2), did not carry out particle-size hypertrophy, the conjugated diene system rubber latex was used with a mean particle diameter of 0.08 micrometers as, and also it carried out like A-1 (2).

[0061] It carried out like the manufacture A-1 of an A-8(1) conjugated-diene system gum polymer (1).

(2) In the manufacture A-1 of a graft copolymer (2), particle-size hypertrophy of the conjugated diene system rubber latex was carried out at 0.80 micrometers using the acetic anhydride, and also it carried out like A-1 (2).

[0062] It carried out like the manufacture A-1 of A-9(1) conjugated-diene system rubber (1).

(2) The 100 sections and the deionized water 241 section (the moisture in a latex is included) were taught as solid content, and the temperature up of what carried out

particle-size hypertrophy of the above-mentioned conjugated diene system rubber latex by using an acetic anhydride at 0.30 micrometers was carried out to 70 degrees C at the reactor of capacity 5L equipped with the manufacture stirring equipment of a graft copolymer, a heating cooling system and each raw material, and assistant brewing equipment. At 60 degrees C, the sodium-pyrophosphate 1 section, the glucose 0.25 section, and the ferrous-sulfate 0.01 section which were dissolved in the water 20 section were added in the middle of the temperature up. When amounted to 70 degrees C, the styrene 60 section, the acrylonitrile 40 section, the t-dodecyl mercaptan 0.25 section and the cumene hydroperoxide 0.50 section, the disproportionation rosin acid potassium soap 2 section, the potassium-hydroxide 0.37 section, and the deionized water 31 section were added over 3 hours and 45 minutes. The reaction was continued for 15 more minutes after addition termination, it cooled, and the reaction was ended. It was made to solidify in addition, stirring in [after adding the antioxidant 5 section to this graft copolymer latex] the magnesium sulfate mixture solution heated at 95 degrees C, rinsing desiccation of the congelation was carried out, and the white powder-like resin constituent A-9 was obtained. The result summarized above is shown in Table 1.

[0063]

[Table 1]

表 1

グラフト 共重合体A	ジエン系 ゴム質重合体 分率	重量平均 粒径 (μ m)	単量体組成 ST/AN	グラフト率 (%)	重量平均 分子量 ($\times 10^4$)
A-1	0.45	0.30	60/40	69	80
A-2	0.35	0.25	60/40	85	60
A-3	0.70	0.30	60/40	27	30
A-4	0.35	0.24	70/30	110	22
A-5	0.10	0.30	60/40	200	50
A-6	0.90	0.30	60/40	10	95
A-7	0.45	0.08	60/40	88	60
A-8	0.45	0.80	60/40	33	95
A-9	0.50	0.30	60/40	66	130

[0064] The water 151 section, the higher-fatty-acid soap (sodium salt of fatty acid which uses carbon number 18 as principal component) 0.01 section, the beta-naphthalenesulfonic acid formalin condensate sodium salt 1 section, and the sodium-hydrogencarbonate 1 section were taught to the manufacture approach

B1-15L glass flask of 2, the manufacture 2-1 of a graft copolymer (B), and the acrylic gum polymer B1, and the temperature up was carried out to 75 degrees C under the nitrogen air current. When it became 75 degrees C, after adding the potassium persulfate 0.07 section, it carried out for 5 minutes and the four sections were taught among the monomer mixture which consists of the butyl acrylate (ester BA) 100 section and the methacrylic-acid allyl compound (AMA) 0.2 section. Generation of heat took place by part for a divisor, and initiation of a polymerization was checked. In brewing backward 20 minutes of the first monomer mixture, the addition was ended for continuation addition of the remaining monomer and potassium persulfate 0.08 section and the disproportionation rosin acid soap 1 section initiation and as of 3 hours and 20 minutes. The temperature up was carried out to 80 degrees C after monomer mixture addition termination, and the polymerization was advanced at the same temperature for further 1 hour. It was 0.20 micrometers in 38.5 % of the weight of solid content concentration, and mean particle diameter.

[0065] The water 151 section, the higher-fatty-acid soap (sodium salt of fatty acid which uses carbon number 18 as principal component) 0.12 section, and the sodium-hydrogencarbonate 1 section were taught to the B1-25L glass flask, and the temperature up was carried out to 75 degrees C under the nitrogen air current. When it became 75 degrees C, after adding the potassium persulfate 0.135 section, it carried out for 5 minutes and the four sections were taught among the monomer mixture which consists of the butyl acrylate (ester BA) 95 section, the acrylonitrile (AN) 5 section, and the methacrylic-acid allyl compound (AMA) 0.1 section. Generation of heat took place by part for a divisor, and initiation of a polymerization was checked. In brewing backward 20 minutes of the first monomer mixture, although the addition was ended for continuation addition of the remaining monomer initiation and as of 3 hours and 20 minutes, when it was 2 hours the middle, the fatty-acid soap 1 section was added, and the potassium persulfate 0.015 section was added as of 2 hours and 30 minutes. The temperature up was carried out to 80 degrees C after monomer mixture addition termination, and the polymerization was advanced at the same temperature for further 1 hour. It was 0.17 micrometers in 39.0 % of the weight of solid content concentration, and mean particle diameter.

[0066] In B1-3B1-2, it changed as follows and also carried out like B1-2.

Initial higher-fatty-acid soap 2 Section BA 90 Section ST 10 Section (styrene)
AMA 0.5 section TDM It was 0.10 micrometers in 39.6% of 1.2 section solid content concentration, and mean particle diameter.

[0067] In B1-4B1-1, the presentation of monomer mixture was changed as follows,

and also it carried out like B1-1.

BA 50 Section ST 50 Section AMA It was 0.195 micrometers in 39.2% of 0.2 section solid content concentration, and mean particle diameter.

[0068] In B1-5B1-1, the presentation of monomer mixture was changed as follows, and also it carried out like B1-1.

BA 100 Section AMA 5 It was 0.198 micrometers in 39.0% of section solid content concentration, and mean particle diameter. The result summarized above is shown in Table 2.

[0069]

[Table 2]

表 2

アクリル系 ゴム質重合体	組成・組成比		多官能性 ビニル単量体 AMA (部)	連鎖移動剤 TDM (部)	重量平均 粒径 (μm)
B1-1	BA	100	0.20	0	0.20
B1-2	BA/AN	95/5	0.10	0	0.17
B1-3	BA/ST	90/10	0.50	1.20	0.10
B1-4	BA/ST	50/50	0.20	0	0.20
B1-5	BA	100	5.00	0	0.20

[0070] the reactor of capacity 5L equipped with the manufacture approach B-2-1 stirring equipment of 2-2 and graft copolymer B-2, a heating cooling system and each raw material, and assistant brewing equipment -- the shape of above-mentioned acrylic rubber -- by making polymer latex B1-1 into solid content, the 100 sections, the sodium-hydrogencarbonate 1.5 section, and the deionized water 372 section (it contains by the water of a latex) were taught, and the temperature up was carried out to 70 degrees C. The sodium-pyrophosphate 2.2 section, the glucose 0.63 section, and the ferrous-sulfate 0.022 section which were dissolved in the water 50 section at 60 degrees C in the middle of the temperature up were added. When amounted to 70 degrees C, the styrene 143 section, the acrylonitrile 77 section, the t-dodecyl mercaptan 0.44 section and the cumene hydroperoxide 1.1 section, the disproportionation rosin acid potassium soap 3.96 section, and the deionized water 88.2 section were added over 3 hours and 30 minutes. The reaction was continued for 30 more minutes after addition termination, it cooled, and the reaction was ended. It was made to solidify in addition, stirring in [after adding the antioxidant 2.5 section to this graft copolymer latex] the magnesium sulfate mixture solution heated at 95 degrees C, rinsing desiccation of the congelation was carried out, and white

powder-like resin constituent B-2 -1 was obtained.

[0071] B1-2 were used as a B-2-2 acrylic gum polymer latex, and also it carried out like B-2 -1.

[0072] B1-3 were used as a B-2-3 acrylic gum polymer latex, and also it carried out like B-2 -1.

[0073] B1-4 were used as a B-2-4 acrylic gum polymer latex, and also it carried out like B-2 -1.

[0074] B1-5 were used as a B-2-5 acrylic gum polymer latex, and also it carried out like B-2 -1.

[0075] In B-2-6 B-2-1, the presentation of monomer mixture was changed as follows, and also it carried out like B-2-1.

ST 66 Section AN 154 Section TDM The 0.44 sections [0076] In B-2-7 B-2-1, the presentation of monomer mixture was changed as follows, and also it carried out like B-2-1.

ST 198 Section AN 22 Section TDM The 0.44 sections [0077] In B-2-8 B-2-1, the presentation of monomer mixture was changed as follows, and also it carried out like B-2-1.

ST 65 Section AN 35 Section TDM 0.2 The result summarized more than the section is shown in Table 3.

[0078]

[Table 3]

表 3

グラフト 共重合体B	アクリル系 ゴム質重合体	アクリル系 ゴム質重合体量 (部)	単量体 組成・組成比		単量体量 (部)
B 2 - 1	B 1 - 1	1 0 0	ST/AN	6 5 / 3 5	2 2 0
B 2 - 2	B 1 - 2	1 0 0	ST/AN	6 5 / 3 5	2 2 0
B 2 - 3	B 1 - 3	1 0 0	ST/AN	6 5 / 3 5	2 2 0
B 2 - 4	B 1 - 4	1 0 0	ST/AN	6 5 / 3 5	2 2 0
B 2 - 5	B 1 - 5	1 0 0	ST/AN	6 5 / 3 5	2 2 0
B 2 - 6	B 1 - 1	1 0 0	ST/AN	3 0 / 7 0	2 2 0
B 2 - 7	B 1 - 1	1 0 0	ST/AN	9 0 / 1 0	2 2 0
B 2 - 8	B 1 - 1	1 0 0	ST/AN	6 5 / 3 5	1 0 0

[0079] The raw material assistant shown below was taught to the autoclave made from stainless steel equipped with 3, the manufacture approach C-1 heating cooling system of the hard copolymer C, curve turbine mold stirring equipment, a

thermometer, and raw material assistant addition equipment, and nitrogen gas permuted the inside of a polymerization system with it.

AN The 45 sections ST The ten sections Terpene system compound The 0.657 sections G t-UCHIRU p-cresol The 0.02 sections An acrylic acid and 2-ethylhexyl acrylate copolymer The 0.03 sections Sodium bromide The 0.4 sections Deionized water The 70 sections [0080] The temperature up of whenever [polymerization tank internal temperature] was carried out to 106 degrees C, stirring, the 1-t-AZO 1-cyano cyclohexane 0.15 section dissolved in a small amount of styrene was added, and the polymerization reaction was started at this temperature. After starting the polymerization, while carrying out continuation addition between 4 hours and 30 minutes for the styrene 36 section at the fixed rate, the temperature up was immediately carried out to 128 degrees C, having applied the temperature of a polymerization system to coincidence for 4 hours and 30 minutes. After starting the polymerization, the temperature up was carried out to 145 degrees C, having applied [ended the continuation addition to the polymerization system of styrene after 4 hours and 30 minutes, and] the temperature of a polymerization system for 45 minutes continuously. Stripping was performed for further 1 hour, maintaining the temperature of a polymerization system at 145 degrees C after 5 hours and 15 minutes, after starting the polymerization. Temperature fall cooling of the suspension system which finished this stripping was carried out, the ** exception, it rinsed and dried and the bead-like copolymer was obtained. AN% of the copolymer was 39.9%.

[0081] AS resin SAN-C (AN%=30%) by C-2 Mitsubishi Chemical was used as it was.

[0082] Made into the three sections the styrene taught in an autoclave in C-3C-1, made the 70 sections and a terpene system compound into the 0.6 sections for acrylonitrile, and the styrene of continuation addition was made into the 27 sections, and also it carried out like C-1. AN% in a copolymer was 69.9%. The result summarized above is shown in Table 4.

[0083]

[Table 4]

表 4

硬質共重合体C	アクリロニトリル 含有率 (%)	重量平均分子量 ($\times 10^4$)
C-1	39.9	8.0
C-2	27.0	16.0
C-3	69.9	15.0

[0084] An example 1 - 8 above-mentioned graft copolymer A, graft copolymer B, and the hard copolymer C were mixed at a rate indicated to Table 5, and it kneaded and pelletized with the Banbury mixer. The test piece for the object for physical-properties measurement and chlorofluocarbon-proof nature measurement was fabricated with the injection molding machine using this pellet. A result is shown in Table 5.

[0085]

[Table 5]

表 5

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
グラフト共重合体A 配合量 (%)	A-1 30.0	A-2 38.6	A-3 19.3	A-4 38.6	A-1 30.0
グラフト共重合体B 配合量 (%)	B2-1 28.8	B2-1 28.8	B2-1 28.8	B2-1 28.8	B2-2 28.8
硬質共重合体C 配合量 (%)	C-1 41.2	C-1 32.6	C-1 51.9	C-2 32.6	C-1 41.2
アイゾット衝撃強度 (kg-cm/cm)	30	28	22	25	27
メルトフローレイト (g/10min.)	4.5	4.0	8.5	6.0	5.0
引張り強度 (kg/cm ²)	470	475	450	460	470
VICAT温度 (℃)	100	100	99	100	99
外観	○	○	○	○	○
耐薬品性	◎	◎	◎	○	◎

[0086]

[Table 6]

表5 続き

	実施例6	実施例7	実施例8
グラフト共重合体A 配合量 (%)	A-1 30.0	A-1 15.0	A-1 20.0
グラフト共重合体B 配合量 (%)	B2-3 28.8	B2-1 50.4	B2-1 19.2
硬質共重合体C 配合量 (%)	C-1 41.2	C-1 34.6	C-1 60.8
アイソット衝撃強度 (kg-cm/cm)	28	20	20
メルトフローレイト (g/10min.)	7.0	10.0	9.0
引張り強度 (kg/cm ²)	450	440	480
VICAT温度 (°C)	98	98	100
外観	○	○	○
耐薬品性	◎	◎	○

[0087] The example 1 of a comparison - 14 above-mentioned graft copolymer A, graft copolymer B, and the hard copolymer C were mixed at a rate indicated to Table 6, and it kneaded and pelletized with the Banbury mixer. The test piece for the object for physical-properties measurement and chlorofluocarbon-proof nature measurement was fabricated with the injection molding machine using this pellet. A result is shown in Table 6.

[0088]

[Table 7]

表 6

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
グラフト共重合体 A 配合量 (%)	A-5 78.0	A-6 15.0	A-7 30.0	A-8 30.0	A-9 27.0
グラフト共重合体 B 配合量 (%)	B2-1 16.6	B2-1 28.8	B2-1 28.8	B2-1 28.8	B2-1 28.8
硬質共重合体 C 配合量 (%)	C-1 5.4	C-1 56.2	C-1 41.2	C-1 41.2	C-1 44.2
アイゾット衝撃強度 (kg-cm/cm)	50	10	5	13	28
メルトフローレイト (g/10min.)	2.0	7.0	4.0	4.6	5.5
引張り強度 (kg/cm ²)	470	440	460	430	460
VICAT 温度 (℃)	100	97	100	97	99
外観	×	×	×	×	△
耐薬品性	×	◎	○	○	○

[0089]

[Table 8]

表 6 続き 1

	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
グラフト共重合体 A 配合量 (%)	A-1 30.0	A-1 30.0	A-1 30.0	A-1 30.0	A-1 30.0
グラフト共重合体 B 配合量 (%)	B2-4 28.8	B2-5 28.8	B2-6 28.8	B2-7 28.8	B2-8 18.0
硬質共重合体 C 配合量 (%)	C-1 41.2	C-1 41.2	C-1 41.2	C-1 41.2	C-1 52.0
アイゾット衝撃強度 (kg-cm/cm)	26	28	30	25	25
メルトフローレイト (g/10min.)	5.0	5.5	3.0	6.0	5.5
引張り強度 (kg/cm ²)	470	460	490	450	460
VICAT 温度 (℃)	100	98	101	97	98
外観	○	○	×	○	△
耐薬品性	×	×	◎	×	○

[0090]

[Table 9]

表 6 続き 2

	比較例 1 1	比較例 1 2	比較例 1 3	比較例 1 4
グラフト共重合体 A 配合量 (%)	A-1 30.0	A-1 5.0	A-1 50.0	A-1 5.3
グラフト共重合体 B 配合量 (%)	B2-1 28.8	B2-1 64.8	B2-1 0.0	B2-1 5.1
硬質共重合体 C 配合量 (%)	C-3 41.2	C-1 30.2	C-1 50.0	C-1 89.6
アイソット衝撃強度 (kg-cm/cm)	26	14	32	5
メルトフローレイト (g/10min.)	2.5	9.5	4.0	25.0
引張り強度 (kg/cm ²)	490	450	460	420
VICAT 温度 (°C)	101	97	98	95
外観	×	×	○	○
耐薬品性	◎	◎	×	×

[0091] The following points become clear from Table 5 and 6.

- (1) The thermoplastics constituent obtained by this invention is excellent in the balance of impact strength and workability (one to examples 1-8 and example of comparison 14 reference).
- (2) The thermoplastics constituent obtained by this invention is excellent in chemical resistance (one to examples 1-18 and example of comparison 14 reference).
- (3) The thermoplastics constituent obtained by this invention is excellent in the appearance (one to examples 1-8 and example of comparison 14 reference).

[0092]

[Effect of the Invention] The thermoplastics constituent of this invention does advantageous effectiveness so specially as follows, and the utility value on the industry is size very much. That is, the thermoplastics constituent of this invention consists of two sorts of graft copolymers, or two sorts of specific specific graft copolymers and a specific specific copolymer, and shock resistance, chemical resistance, good fabrication nature, and the cast obtained can have a good appearance, and it can be used as an outstanding shock-proof thermoplastics constituent.

THIS PAGE BLANK (USP.0)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-124889

(43)Date of publication of application : 13.05.1997

(51)Int.Cl.

C08L 55/02
C08L 25/12
C08L 25/12
C08L 51/00

(21)Application number : 07-287244

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 06.11.1995

(72)Inventor : KASHIWAGI HIROKI
ISHIGA SHIGETO
GOTO AKIKO

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition good in moldability and giving molded products good in impact resistance, chemical resistance and appearance by compounding two kinds of specific graft copolymers and a rigid copolymer.

SOLUTION: Thus resin composition comprises (A) a graft copolymer [the graft degree Gr% of the equation I [(x) is the weight of a sample; (y) is the weight of acetone insolubles at the ordinary temperature] satisfies the inequality II (R is the fraction of a dienic rubbery polymer)] produced by emulsion-grafting a monomer mixture (comprising 40-80wt.% of an aromatic vinyl monomer, 20-60wt.% of a vinyl cyanide monomer and 0-20wt.% of a vinylic comonomer) to the dienic rubber polymer having a weight-average particle diameter of 0.10-0.65 μ m, (B) a graft copolymer obtained by emulsion-polymerizing the above monomer mixture to an acrylic rubber polymer, and (C) a rigid copolymer produced by copolymerizing the above monomer mixture, in the composition ratios of the inequalities III and IV.

$$Gr = \frac{y - x \cdot R}{x} \times 100$$

$$\frac{30(1-x)}{x} < Gr < \frac{80(1-x)}{x}$$

$$0.30 < \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム成分割合}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム成分割合}} < 0.90$$

$$0.05 < \frac{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム成分割合}}{\text{グラフト共重合体A及びB + 硬質共重合体C}} < 0.50$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3538489

[Date of registration] 26.03.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USP:0)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-124889

(43)公開日 平成9年(1997)5月13日

(51)IntCl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 55/02	LME		C 0 8 L 55/02	LME
25/12	LDW		25/12	LDW
	LDY			LDY
51/00	LKS		51/00	LKS

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 15 頁)

(21)出願番号	特願平7-287244	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成7年(1995)11月6日	(72)発明者	柏木 浩樹 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内
		(72)発明者	石賀 成人 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内
		(72)発明者	後藤 昭子 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 長谷川 暁司

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】耐衝撃性、耐薬品性、良好な成型品外観を有し、押出成形法により製造されたシートを真空成形法によって目的の形状に成形する際、箱のコーナー等、延伸倍率の高い部分も肉厚が均一になるような優れた成形性を有する熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】特定のジェン系ゴムを含有するグラフト共重合体A、アクリル系ゴムを含有するグラフト共重合体B及び特定の硬質共重合体Cとを、特定のゴム含有の組成比率で含んでなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記に示すグラフト共重合体A、グラフト共重合体B及び硬質共重合体Cとを、下式(3)、

(4)の組成比率で含んでなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

グラフト共重合体A：グラフト共重合体Aは、下記の通りに定義されるものである。

(1) ジエン系ゴム質重合体ラテックスの存在下で、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及び共重合可能なビニル単量体100～200重量%からなる単量体混合物を乳化グラフト重*

$$Gr = \frac{y - x \cdot R}{x \cdot R} \times 100 \quad (1)$$

【数2】

$$\frac{30(1-R)}{R} < Gr < \frac{80(1-R)}{R} \quad (2)$$

(ここで、記号は下記の意味を持つ。

x：グラフト共重合体組成物サンプルの重量、

y：xのうち、常温アセトン不溶分の重量、

Gr：グラフト率%)

グラフト共重合体B：グラフト共重合体Bは、下記の通りに定義されるものである。

(1) アクリル系ゴム質重合体ラテックス100重量部(固形分基準)の存在下で、このラテックスの固形分に対して2重量倍以上のビニル単量体混合物を乳化重合法により反応させた重合体であること。

(2) ビニル単量体混合物が、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及び共重合可能なビニル単量体0～20重量%からなること。

※

グラフト共重合体Aからのゴム質重合体

$$0.20 < \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}} < 0.90 \quad (3)$$

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

【数4】

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

$$0.05 < \frac{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びB + 硬質共重合体C}} < 0.50 \quad (4)$$

グラフト共重合体A及びB + 硬質共重合体C

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、特定のグラフト共重合体を2種、又は特定のグラフト共重合体を2種と共重合体とからなる、耐衝撃性、耐薬品性、良好な成形加工性、及び、良好な外観をもち、それ自身が耐衝撃性樹脂材料として使用されるばかりでなく、これを他の樹脂に配合して耐衝撃性樹脂組成物をつくるのにも有用な熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

*合して得たグラフト共重合体であること、

(2) ジエン系ゴム質重合体の重量平均粒径が、0.10～0.65μmの粒子径を有すること。

(3) ジエン系ゴム質重合体分率Rが0.3～0.8のものであること。

(4) グラフト共重合体Aを常温アセトン抽出に付したときの可溶分が、重量平均分子量20万以上のものであること。

(5) グラフト共重合体Aの下式(1)で表されるグラフト率Grが、下式(2)を満たすものであること。

【数1】

※(3)アクリル系ゴム質重合体が、炭素数2～12個である一価アルコールとアクリル酸とのエステル化合物70～100重量%、共重合可能なビニル単量体0～30重量%、及び多官能性ビニル単量体0～3重量%の単量体混合物を乳化重合する事により得られたものであること。

硬質共重合体C：硬質共重合体Cは、下記の通りに定義されるものである。

(1) 芳香族ビニル単量体が40～80重量%、シアン化ビニル単量体が20～60重量%、及び共重合可能なビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物を重合し得られた硬質共重合体C。

【数3】

40 【従来の技術】耐衝撃性樹脂を得る方法の一つとしてグラフト共重合は周知のものであって、ゴム質重合体(例えば、共役ジエン重合体のラテックス)の存在下に、樹脂質重合体を与えるべき単量体(例えば、スチレン+アクリロニトリル)を重合させることによって製造されるグラフト共重合熱可塑性樹脂組成物は、耐衝撃性樹脂として賞用されている。これらのうちでは、ポリブタジエン/スチレン/アクリロニトリルからなるグラフト共重合体は、ABS樹脂として著名である。

【0003】しかしながら、例えばABS樹脂では、応

50 力負荷状態で特定の薬品と接触すると、亀裂が発生し

て、著しい場合には破断する現象が観察されるなど、耐薬品性等の性質が劣るものであった。これらの性質において優れた樹脂を得るため、ABS樹脂中のアクリロニトリル成分の配合割合を増加させる方法（例えば、特開昭47-5594号公報）、ABS樹脂とアクリルゴム/スチレン/アクリロニトリル（ASA樹脂）を混合する方法（特公昭54-40258号公報、特公昭63-28460号公報）、ABS樹脂にアクリル酸エステル系重合体添加する方法（特公昭63-22222号公報）、特徴ある2種のグラフト共重合体を混合する方法（特公昭57-22064号公報、特開平2-175745号公報）等が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの技術は存在する課題に対し、それなりに解決を与えたものとして有意義なものと言いが得るが、一方で成型品の外観に不良現象を生じたり、射出成形性、押出成形性、シート真空（圧空）成形性等が不十分となる等、本発明者らが知る限りでは、完全に満足すべきものではない。

【0005】すなわち、提案された方法のうち、特開昭47-5594号公報、特公昭54-40258号公報、特公昭63-22222号公報、特公昭63-28460号公報等に提案されているものでは、射出成形物の表面状態に不良現象、例えば、フローマークと言われる表面外観不良、あるいは、表面剥離現象が観察されることがあり、又、押出成形物の表面にはダイバンド、あるいは、ビットマークと言われる表面外観不良が観察されることがあり、使用上大きな問題となっていた。さらに、特開昭47-5594号公報等に提案されているものでは樹脂の溶融粘度が上がるため、押出成形性が低下するだけでなく、シート真空（圧空）成形の際にも箱のコーナー部等、延伸倍率の高い部分は肉厚が不均一になり易い傾向があった。また、特公昭57-22064号公報及び特開平2-175745号公報に提案されているものでは、耐薬品性が不十分であり、より耐薬品性が必要とされる分野では、やはり使用上問題となっていた。

【0006】本発明は、上記実情に鑑み、耐衝撃性、耐薬品性、良好な成型品外観、及び、押出成型法により製造されたシートを真空（圧空）成型法によって目的の形状に成形する際、箱のコーナー部等、延伸倍率の高い部分も肉厚が均一になるような優れた成形性を有する熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

*40

$$Gr = \frac{y - x \cdot R}{x \cdot R} \times 100 \quad (1)$$

【0012】

$$\frac{30(1-R)}{R} < Gr < \frac{80(1-R)}{R} \quad (2)$$

（ここで、記号は下記の意味を持つ。

x：グラフト共重合体組成物サンプルの重量、
y：xのうち、常温アセトン不溶分の重量、

*【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果本発明に到達した。すなわち、特定の平均粒径を有するジエン系ゴム質重合体に、特定の割合の芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、及び共重合可能なビニル単量体よりなる単量体混合物を乳化重合法によりグラフト反応してなる、特定のグラフト共重合体（A）と、アクリル系ゴム質重合体に、特定の割合の芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、及び共重合可能なビニル単量体よりなる単量体混合物を乳化重合法によりグラフト反応してなるグラフト共重合体（B）と、それらと親和性を有する硬質共重合体（C）を、特定の割合で均一に混合してなる樹脂組成物が従来の組成物では得られなかった優れた耐薬品性、耐衝撃性、成形加工性、及び外観を有することを見だし本発明に到達したものである。

【0008】即ち、本発明は、上記課題を解決するために、下記に示すグラフト共重合体A、グラフト共重合体B及び硬質共重合体Cとを、下式（3）、（4）の組成比率で含んでなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

グラフト共重合体A：グラフト共重合体Aは、下記の通りに定義されるものである。

【0009】（1）ジエン系ゴム質重合体ラテックスの存在下で、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及び共重合可能なビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物を乳化グラフト重合して得たグラフト共重合体であること、
（2）ジエン系ゴム質重合体の重量平均粒径が、0.10～0.65 μmの粒子径を有すること。

【0010】（3）ジエン系ゴム質重合体分率Rが0.3～0.8のものであること。

（4）グラフト共重合体Aを常温アセトン抽出に付したときの可溶分が、重量平均分子量20万以上のものであること。

（5）グラフト共重合体Aの下式（1）で表されるグラフト率Grが、下式（2）を満たすものであること。

【0011】

【数5】

※ ※【数6】

Gr：グラフト率%

【0013】グラフト共重合体B：グラフト共重合体Bは、下記の通りに定義されるものである。

50

(1) アクリル系ゴム質重合体ラテックス100重量部(固形分基準)の存在下で、このラテックスの固形分に対して2重量倍以上のビニル単量体混合物を乳化重合法により反応させた重合体であること。

【0014】(2) ビニル単量体混合物が、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及び共重合可能なビニル単量体0～20重量%からなること。

(3) アクリル系ゴム質重合体が、炭素数2～12個である一価アルコールとアクリル酸とのエステル化合物710 0～100重量%、共重合可能なビニル単量体0～30*

グラフト共重合体Aからのゴム質重合体

0.20<-----< 0.90 (3)

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

【0017】

※ ※【数8】

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

0.05<-----< 0.50 (4)

グラフト共重合体A及びB + 硬質共重合体C

【0018】

【発明の実施の形態】本発明による熱可塑性樹脂組成物は、ジェン系ゴム質重合体ラテックスの存在下に特定の単量体を乳化重合させて得られたグラフト共重合体A、アクリル系ゴム質重合体ラテックスの存在下に特定の単量体を乳化重合させて得られたグラフト共重合体Bと、特定の単量体からなる実質的に組成均一な硬質共重合体Cとを配合したものである。

【0019】I、グラフト共重合体

(1) 一般的説明

グラフト共重合体の常として、「枝」となるべき単量体がすべて「幹」であるゴム質重合体と結合して「枝」となっているとは限らないが、本発明でいう「グラフト共重合体」も、慣用されているところに従って、そのような「枝」となっていない「枝」用単量体由来の重合体の共存を許容するものである。

【0020】1) ゴム質重合体

本発明におけるグラフト共重合体A及びBは、後述のゴム質重合体ラテックスの存在下に、「枝」となるべき単量体混合物を乳化グラフト重合し得られたものである。グラフト共重合体の「幹」であるゴム質重合体は、そのガラス転移温度が常温より低いものが対象となる。そのようなゴム質重合体は、従来公知の乳化重合法により製造することができる。

2) グラフト重合

本発明によるグラフト共重合熱可塑性樹脂組成物は、後述のゴム重合体のラテックスの存在下に、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、及び共重合可能な他のビニル単量体混合物を乳化重合法によりグラフト重合反応し得られたものである。グラフト共重合条件は、本発明所定の要件を満たす限り、ABS樹脂の製造に慣用されているところと本質的には異ならない。また、グラフ

*重量%、及び多官能性ビニル単量体0～3重量%の単量体混合物を乳化重合する事により得られたものであること。

【0015】硬質共重合体C：硬質共重合体Cは、下記の通りに定義されるものである。

(1) 芳香族ビニル単量体が40～80重量%、シアン化ビニル単量体が20～60重量%、及び共重合可能なビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物を重合し得られた硬質共重合体C。

【0016】

【数7】

ト共重合体A、Bのグラフト共重合条件は、同一である必要はなく、各々最適の条件を選択することが出来る。

【0021】<単量体>本発明で用いられる芳香族ビニル単量体としては、スチレン、および側鎖または(および)核置換スチレン(置換基は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、トリフルオロメチル基、ハロゲン原子、その他)、例えばα-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、核ハロゲン化スチレン、α-、またはβ-ビニルナフタレン、その他、がある。これらは、群内または群間で併用してもよい。グラフト共重合体A及びB(ならびに硬質共重合体C)に使用される単量体の種類は、同一でも異なってもよい。

【0022】本発明で用いられるシアン化ビニル単量体には、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、α-クロロアクリロニトリル等がある。これらは1種または2種以上の混合物であってもよい。単量体は、本発明の趣旨を損なわない限り、これらと共重合可能な共単量体を少量併用してもよい。このような単量体としては、アクリル酸ないしメタクリル酸と炭素数が1～10の範囲のアルカノールとのエステル、特にメチルアクリレート及びメチルメタクリレート、ジェン単量体、ジビニルベンゼン、(ポリ)アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、その他がある。

【0023】<グラフト重合反応>グラフト共重合は、重合開始剤の存在下に行なう。使用し得る開始剤(または、触媒)としては、過硫酸、過酢酸、過フタル酸などの過酸触媒、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過酸塩触媒、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、過酸化クロロベンゾイル、過酸化ナフチル、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイルアセチル、過酸化ラウリル等の過酸化触媒、ヒドロ過酸化ト-ブチル等のヒドロ過酸化アルキ

ル、アソビスイソブチロニトリル等のアソビス系触媒があり、これらは単独または2種以上混合して使用される。これらは、また還元剤と組み合わせてレドックス触媒として使用することもできる。

【0024】グラフト共重合は、連鎖移動剤の存在下に行なうことができる。本発明で用いられる連鎖移動剤としては特に制限はないが、例えばn-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、等あるいはテルピノレン、 α -メチルスチレンリニアダイマー等が用いられる。グラフト共重合での重合温度条件は、50～85℃、好ましくは55～75℃、の範囲が適当である。50℃未満の場合は重合反応速度が小さくて実用的でなく、また一方85℃を越える場合は一度に凝固物あるいは付着物の発生量が多くなり、重合収率の低下および最終製品の品質低下をきたすので好ましくない。

【0025】グラフト共重合体の製造に関しては、まず後述の範囲に特定したグラフト共重合体ラテックスを製造し、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、及び共重合可能なビニル単量体を共重合して得られた硬質重合体ラテックスを混合してもよいし、硬質重合体ラテックスを混合することなく、直接グラフト共重合体を製造しても良い。このとき、混合するグラフト共重合体ラテックスの「枝」用単量体の単量体の重量比率と硬質重合体ラテックスの単量体の重量比率は、同一でも良いし異なっても良い。

【0026】その他のグラフト共重合条件は、ABS樹脂の製造に慣用されているところと本質的には異ならない。グラフト共重合用単量体は全量を一時に重合系と導入してもよく、段階的に導入してもよい。また、重合中の温度を経時的に変化させることもできる。

【0027】(2) グラフト共重合体A

1) ゴム質重合体

グラフト共重合体Aの「幹」のゴム質重合体は、ジェン系ゴム質重合体である。具体的には、炭素数4～5個のジェン例えば1,3ブタジエン、イソプレン又はクロロブレンの単独重合体及びこのような共役ジェンを50重量%以上含む共重合体が代表的である。共重合体はランダム共重合体、ブロック共重合体いずれであってもよい。共役ジェン、特にブタジエンと共重合させるために使用出来る単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル系単量体、アクリル酸、メタクリル酸およびそのメチル、エチル、プロピル、n-ブチル等のアクリル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体等が挙げられる。このようなゴム質重合体のラテックスは、所定の単量体ないしその混合物を水性媒体中で一時にまたは段階的に乳化重合させることによって製造することができる。

【0028】グラフト共重合体Aの「幹」のジェン系ゴ

ム質重合体は、平均粒径が0.10～0.65 μ m、好ましくは0.15～0.45 μ mの粒径の範囲とする。0.10 μ m以下では、最終的に得られる樹脂の耐衝撃性が著しく劣ったものとなり、成形加工性も不足する。0.65 μ m以上では、外観が低下し、耐衝撃性の低い樹脂しか得られず、また、乳化グラフト重合の際、ラテックスの不安定化を招き、重合中のスケール量の増加などの問題が生じるので好ましくない。

【0029】上記のような比較的大粒径のジェン系ゴム質重合体ラテックスは、製造条件を選んで直接大粒径のものを得ることが出来るし、小粒径のジェン系ゴム質重合体ラテックスを製造し、粒径肥大という操作を行って得たものでもよい。粒径肥大は、公知の方法、例えば、ラテックスを一度凍結させてから再溶解する方法、ラテックスに鉱酸、有機酸等を添加して、ラテックスのpHを一時的に低下させる方法、ラテックスにせん断力を加える方法等（特開昭54-133588号公報、特開昭59-202211号公報）によって、行うことができる。特に、ラテックスに、磷酸または無水酢酸を添加する方法が、粒子径の調整が容易であるので、好ましい。ジェン系ゴム質重合体の粒径分布は、必ずしも単峰性である必要はなく、多峰性、即ち、各種粒径の混合物であって良い。本発明におけるジェン系ゴム質重合体ラテックスの重量平均粒径は、米国コールター社製「N4S」によって測定したものである。

【0030】2) グラフト重合、及びグラフト共重合体グラフト共重合体Aを製造する際用いられる単量体混合物は、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及び共重合可能なビニル単量体0～20重量%、好ましくは、それぞれ、45～80重量%、20～55重量%、そして、0～20重量%である。これらの重量比率範囲より、シアン化ビニル単量体が多くなると、加工性、及び色調が低下し、少なくなると、耐薬品性が低下し好ましくない。グラフト共重合体A中のジェン系ゴム質重合体分率は0.3～0.8、好ましくは0.35～0.7である。ゴム質重合体含量がこの範囲より少ないと、本発明組成物は十分な耐衝撃性を持たず、この範囲より高いと十分な剛性が得られない。

【0031】グラフト共重合体Aを常温にてアセトン抽出したときの可溶分が、重量平均分子量20万以上である。分子量がこの値より低いと、成形加工性が低下し、また十分な剛性が得られない。このような分子量の抽出物を持つグラフト共重合体はグラフト重合の重合温度、連鎖移動剤、開始剤の量等を調節することによって得られる。グラフト共重合体Aを常温にてアセトン抽出したときの不溶分は、下式(1)及び(2)を満たす。

【0032】

【数9】

$$Gr = \frac{y - x \cdot R}{x \cdot R} \times 100 \quad (1)$$

【0033】

$$\frac{30(1-R)}{R} < Gr < \frac{80(1-R)}{R} \quad (2)$$

【0034】(ここで、記号は下記の意味を持つ。

x: グラフト共重合体組成物サンプルの重量、

y: xのうち、常温アセトン不溶分の重量、

Gr: グラフト率%)

【0035】上式の範囲からはずれると、十分な機械的強度を発現できないばかりか、成形加工性も低下する。このような値を持つグラフト共重合体は、単量体混合物の量、グラフト重合の重合温度、連鎖移動剤、開始剤の量等を調節することによって得られる。

【0036】(3) グラフト共重合体B

1) ゴム重合体ラテックス

グラフト共重合体Bで用いられるアクリル系ゴム質重合体とは、そのガラス転位温度が常温より低いものであり、炭素数2~12個、好ましくは4~8個の一価アルコールとアクリル酸とのエステル化合物70~100重量%、共重合可能なビニル単量体0~30重量%、及び多官能性ビニル単量体0~3重量%の単量体混合物を乳化重合する事により得られたものであり、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等である。炭素数が上記範囲外であると、十分なゴム弾性が得られないので好ましくない。これらのアクリル系エステル化合物は1種でもよく、2種以上混合して用いてもよい。このようなゴム重合体のラテックスは、所定の単量体ないしその混合物を水性媒体中で一時にまたは段階的に乳化重合させることによって製造することができる。

【0037】ゴム重合体の粒径は、0.05~0.50 μ m、好ましくは0.10~0.40 μ mの粒径の範囲にある。0.05 μ m以下では、最終的に得られる樹脂の耐衝撃性が著しく劣ったものとなり、成形加工性も不足する。0.35 μ m以上では、外観が低下するおそれがある。上記のような比較的大粒径のゴム質重合ラテックスは、小粒径のラテックスについて目的粒径を得るために粒径肥大という操作を行って得たものでもよいということは、グラフト共重合体Aの場合と同様である。アクリル系ゴム質重合体の粒径分布は、必ずしも単峰性である必要はなく、多峰性、即ち、各種粒径の混合物であって良い。アクリル系ゴム質重合体ラテックスの重量平均粒径は、米国コルター社製「N4S」によって測定したものである。

【0038】2) グラフト重合、及びグラフト共重合体ゴム質重合体含量は、アクリル系ゴム質重合体100重量部に対して、単量体混合物200重量部以上、好ましくは、200~550重量部である。単量体混合物がこの範囲より少ないと、本発明組成物は良好な外観を得る

ことが出来ず、この範囲より多いと十分な耐薬品性を得られない。グラフト共重合体A中の「枝」用単量体の重量比率は、芳香族ビニル単量体40~80重量%、シアン化ビニル単量体20~60重量%、及び共重合可能なビニル単量体0~20重量%、好ましくは、それぞれ、45~80重量%、20~55重量%、そして、0~20重量%である。これらの重量比率範囲より、シアン化ビニル単量体が多くなると、加工性、及び色調が低下し、少なくなると、耐薬品性が低下し好ましくない。

【0039】II、硬質共重合体C

本発明組成物を構成する硬質共重合体Cとは、芳香族ビニル単量体が40~80重量%、シアン化ビニル単量体が20~60重量%、及び共重合可能なビニル単量体0~20重量%、好ましくは、それぞれ、45~75重量%、25~55重量%、そして、0~20重量%でからなる単量体混合物の重合生成物である。これらの重量比率範囲より、シアン化ビニル単量体が多くなると、加工性、及び色調が低下し、少なくなると、耐薬品性が低下し好ましくない。

【0040】上記共重合体の構成成分である芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体および共重合可能なビニル単量体とは、先にグラフト共重合体の構成成分として例示した物と同様である。上記の共重合体の重合方法及び重合条件は、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法などの方法を回分または連続方法から適宜選択することができる(製造方法の詳細は、例えば特開昭62-1720号公報参照)。

【0041】本発明におけるグラフト共重合体A、B及び硬質共重合体Cを構成する単量体成分の組成は、各々前記で限定された範囲内にあればよく、両者の組成が全く同一ということを必ずしも意味するものではない。しかし、両者が前記範囲内で選択され、組み合わせられたとしても、両者の組成を著しく相違させると、両樹脂の相溶性が劣り、物性が低下するので好ましくない。

【0042】「熱可塑性樹脂組成物」本発明による熱可塑性樹脂組成物は、以上説明したようなグラフト共重合体A、Bと硬質共重合体Cから構成されるものであり、その組成比率は(3)、(4)式に示される範囲内にある。各々の共重合体の配合量が、(3)、(4)式の範囲を外れると、目的とする物性が得られず、また耐薬品性の良好な熱可塑性樹脂組成物とすることができない。

【0043】

【数11】

グラフト共重合体Aからのゴム重合体

0.20 < ————— < 0.90 (3)

グラフト共重合体A及びBからのゴム重合体

【0044】

* * 【数12】

グラフト共重合体A及びBからのゴム重合体

0.05 < ————— < 0.50 (4)

グラフト共重合体A及びB + 共重合体C

【0045】(3)式に示される通り、本発明に係わる熱可塑性樹脂組成物中に含有されるゴム質重合体は、グラフト共重合体Aからもたらされるゴム質重合体がグラフト共重合体A及びBのゴム質重合体の合計当り20～90重量%でなければならない。さらに、(4)式に示される通り、グラフト共重合体A、Bからもたらされるゴム質重合体の合計は、グラフト共重合体A、B及び硬質共重合体Cの合計当り5～50重量%でなければならない。

【0046】グラフト共重合体および共重合体を配合し、混合混練するには、公知の混合混練方法によればよい。この際、混練する温度は、組成物が溶融する温度から樹脂焼けを起こさない温度の範囲で選択するのがよい。粉末、ビード、フレーク、またはペレットとなったこれら共重合体の1種または2種の混合物は、一軸押出機、二軸押出機、または、パンバリーミキサー、加圧ニーダー、二本ロール等の混練機等により、組成物とすることができる。また、場合によっては、重合を終えたこれらの共重合体の1種または2種のものを未乾燥のまま混合し、析出し、洗浄し、乾燥して、混練する方法を採ることもできる。

【0047】本発明に係わる組成物には、樹脂としての性質を阻害しない種類および量の潤滑剤、離型剤、可塑剤、着色剤、帯電防止剤、難燃化剤、紫外線吸収剤、耐光性安定剤、耐熱性安定剤、充填剤等の各種樹脂添加剤を、適宜組み合わせる添加することができる。本発明に係わる組成物は、射出成形法、押出成形法、熱成形法、プレス成形法等の各種加工方法によって、成形品とし、優れた耐薬品性、加工性および耐衝撃性が要求される用※

- : 光沢の低下、またはフローマークが認められない
- △ : 光沢の低下、またはフローマークが少し認められる
- × : 光沢の低下、またはフローマークがかなり認められる

【0052】(8) 耐薬品性

プレス成形試験片(厚さ2mm、巾35mm、長さ230mm)をベンディングフォーム法によって、フロン141★

- ◎ : 臨界歪値0.8%以上 耐薬品性が極めて良好
- : 臨界歪値0.8～0.6% 耐薬品性が良好
- × : 臨界歪値0.6%以下 耐薬品性が不良

【0053】[製造例]

1、グラフト共重合体(A)の製造
A-1

(1) 共役ジエン系ゴム質重合体の製造

5LSUS製オートクレーブに脱イオン水150部、高

※ 途に使用することができる。

【0048】

10 【実施例】下記の実施例及び比較例は、本発明をさらに具体的に説明するためのものであるが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の例に限定されるものではない。以下の各実施例及び比較例において、耐衝撃性スチレン系樹脂の物性は、次の方法によって測定した。

【0049】(1) アイゾット衝撃強度

JIS K7110に準拠して測定した。

(2) メルトフローレイト

JIS K7210に準拠して220℃、10kgの条件下で測定し、10分間の流出g数で表示した。

20 (3) 引っ張り強度

JIS K7113に準拠して測定した。

(4) VICA T軟化点

JIS K7206に準拠して測定した。

(5) ラテックスの平均粒径

ラテックスの平均粒径は、米国コールター社製「N4S」によって、測定した。

【0050】(6) 重量平均分子量

30 グラフト共重合体を常温アセトン抽出に付したときの可溶分の重量平均分子量は、昭和電工製「Shodex GPC SYSTEM-11」によって、測定し、ポリスチレン換算で表した。

【0051】(7) 外観

射出成形試験片(厚さ2.5mm、巾75mm、長さ160mm)の光沢、フローマークの程度を下記のように目視判定した。

40★ bに対する亀裂発生臨界歪値を温度23℃で測定し、下記の様に判定した。

耐薬品性が極めて良好
耐薬品性が良好
耐薬品性が不良

級脂肪酸石鹸(炭素数18を主成分とする脂肪酸のナトリウム塩)4.0部、水酸化ナトリウム0.075部を仕込み、窒素置換後68℃に昇温した。1,3-ブタジエン(BD)90部、スチレン(ST)10部とt-ドデシルメルカプタン(TDM)0.3部よりなる単量体

混合物のうち20%を仕込んだ後、過硫酸カリウム0.135部を添加した。約数分で発熱が起こり、重合の開始が確認された。過硫酸カリウムを添加後、1時間後から単量体混合物の80%の連続仕込みを開始、6時間の時点で終了した。単量体混合物添加終了後、温度を80℃まで上げ、さらに1時間重合を進めた。得られたジェン系ゴム質重合体ラテックスは、固形分濃度39.5%、平均粒径0.08μm、ゲル含量95.0%であった。

【0054】(2) グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に上記共役ジェン系ゴムラテックスを無水酢酸を用いて0.30μmに粒径肥大したものを、固形分として100部及び脱イオン水346部（ラテックス中の水分を含む）を仕込み、70℃に昇温した。70℃に達した時点からスチレン（ST）73.3部、アクリロニトリル（AN）48.9部、過硫酸カリウム0.39部、不均化ロジン酸カリウム石鹸2.4部、水酸化カリウム0.45部、脱イオン水41部を3時間30分かけて添加した。また途中、単量体等を添加し始めてから30分後に、テルビノレン（テルペン系化合物）0.31部を添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスに老化防止剤2.5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物A-1を得た。

【0055】A-2

(1) 共役ジェン系ゴム質重合体の製造

A-1(1)と同様にして行なった。

(2) グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に上記共役ジェン系ゴムラテックスを無水酢酸を用いて0.25μmに粒径肥大したものを、固形分として100部及び脱イオン水451部（ラテックス中の水分を含む）を仕込み、70℃に昇温した。70℃に達した時点からスチレン111.4部、アクリロニトリル74.3部、過硫酸カリウム0.59部、テルビノレン0.46部、不均化ロジン酸カリウム石鹸3.7部、水酸化カリウム0.45部、脱イオン水41部を5時間30分かけて添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスに老化防止剤2.5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物A-2を得た。

【0056】A-3

(1) 共役ジェン系ゴム質重合体の製造

A-1(1)と同様にして行なった。

(2) グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に上記共役ジェン系ゴムラテックスを無水酢酸を用いて0.30μmに粒径肥大したものを、固形分として100部及び脱イオン水218部（ラテックス中の水分を含む）を仕込み、70℃に昇温した。昇温の途中60℃で、水14部に溶解したピロリン酸ナトリウム0.43部、デキストロース0.11部及び硫酸第一鉄0.004部を添加した。70℃に達した時点で、スチレン25.7部、アクリロニトリル17.1部、テルビノレン0.11部及びクメンハイドロパーオキシド0.21部、不均化ロジン酸カリウム石鹸0.9部、水酸化カリウム0.16部、脱イオン水14部を1時間20分かけて添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスに老化防止剤5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物A-3を得た。

【0057】A-4

(1) 共役ジェン系ゴム質重合体の製造

A-1(1)と同様にして行なった。

(2) グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に上記共役ジェン系ゴムラテックスをリン酸を用いて0.24μmに粒径肥大したものを、固形分として100部及び脱イオン水361部を仕込み、74℃に昇温した。74℃に達した時点で、44.6部の脱イオン水に溶解した過硫酸カリウム0.59部を添加すると同時に、スチレン130部、アクリロニトリル55.7部、テルビノレン0.55部の単量体混合物を4時間30分かけて添加した。途中、単量体混合物の添加開始から30分後に0.38部の水酸化カリウムを、1時間後と2時間30分後に27.6部の脱イオン水に溶解した2.0部の高級脂肪酸石鹸（炭素数18を主成分とする脂肪酸のナトリウム塩）を添加した。単量体混合物添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスに老化防止剤4部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物A-4を得た。

【0058】A-5

(1) 共役ジェン系ゴム質重合体の製造

A-1(1)と同様にして行なった。

(2) グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に上記共役ジェン系ゴムラテックスを無水酢酸を用いて0.30μmに粒径肥大したものを、固形分として100部及び脱イオン水712部（ラテックス中の水分を含む）を仕込み、70℃に昇温

した。70℃に達した時点からスチレン540部、アクリロニトリル360部、過硫酸カリウム2.88部、テルビノレン2.25部、不均化ロジン酸カリウム石鹼18部、水酸化カリウム3.33部、脱イオン水199部を7時間30分かけて添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスに老化防止剤2.5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物A-5を得た。

【0059】A-6

(1) 共役ジエン系ゴム質重合体の製造

A-1(1)と同様に行なった。

(2) グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に上記共役ジエン系ゴムラテックスを無水酢酸を用いて0.30μmに粒径肥大したものを、固形分として100部及び脱イオン水10部(ラテックス中の水分を含む)を仕込み、70℃に昇温した。70℃に達した時点からスチレン6.7部、アクリロニトリル4.4部、過硫酸カリウム0.1部、テルビノレン0.05部、不均化ロジン酸カリウム石鹼0.2部、水酸化カリウム0.04部、脱イオン水12部を1時間かけて添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスに老化防止剤2.5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物A-6を得た。

【0060】A-7

(1) 共役ジエン系ゴム質重合体の製造

A-1(1)と同様に行なった。

(2) グラフト共重合体の製造

A-1(2)において、共役ジエン系ゴムラテックスを *

* 粒径肥大せず平均粒径0.08μmのまま用いた他は、A-1(2)と同様に行なった。

【0061】A-8

(1) 共役ジエン系ゴム質重合体の製造

A-1(1)と同様に行なった。

(2) グラフト共重合体の製造

A-1(2)において、共役ジエン系ゴムラテックスを無水酢酸を用いて0.80μmに粒径肥大した他は、A-1(2)と同様に行なった。

10 【0062】A-9

(1) 共役ジエン系ゴムの製造

A-1(1)と同様に行なった。

(2) グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に上記共役ジエン系ゴムラテックスを、無水酢酸を用いて0.30μmに粒径肥大したものを、固形分として100部及び脱イオン水241部(ラテックス中の水分を含む)を仕込み、70℃に昇温した。昇温の途中60℃で、水20部に溶解したピロリン酸ナトリウム1部、デキストロース0.25部及び硫酸第一鉄0.01部を添加した。70℃に達した時点で、スチレン60部、アクリロニトリル40部、セドシルメルカプタン0.25部及びクメンハイドロパーオキサイド0.50部、不均化ロジン酸カリウム石鹼2部、水酸化カリウム0.37部、脱イオン水31部を3時間45分かけて添加した。添加終了後、さらに15分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスに老化防止剤5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物A-9を得た。以上まとめた結果を表1に示す。

【0063】

【表1】

表1

グラフト 共重合体A	ジエン系 ゴム質重合体 分率	重量平均 粒径 (μm)	単量体組成 ST/AN	グラフト率 (%)	重量平均 分子量 (×10 ⁴)
A-1	0.45	0.30	60/40	69	80
A-2	0.35	0.25	60/40	85	60
A-3	0.70	0.30	60/40	27	30
A-4	0.35	0.24	70/30	110	22
A-5	0.10	0.30	60/40	200	50
A-6	0.90	0.30	60/40	10	95
A-7	0.45	0.08	60/40	88	60
A-8	0.45	0.80	60/40	33	95
A-9	0.50	0.30	60/40	66	130

B1-1

5 L ガラス製フラスコに水151部、高級脂肪酸石鹼（炭素数18を主成分とする脂肪酸のナトリウム塩）0.01部、β-ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩1部、炭酸水素ナトリウム1部を仕込み、窒素気流下75℃に昇温した。75℃になった時点で過硫酸カリウム0.07部を添加した後、5分して、アクリル酸ブチルエステル（BA）100部、メタクリル酸アリル（AMA）0.2部より成る単量体混合物のうち4部を仕込んだ。約数分で発熱が起こり、重合の開始が確認された。最初の単量体混合物の仕込後20分で、残りの単量体、過硫酸カリウム0.08部及び不均化ロジン酸石鹼1部の連続添加を開始、3時間20分の時点でその添加を終了した。単量体混合物添加終了後80℃へ昇温し、さらに1時間同一温度にて重合を進めた。固形分濃度38.5重量%、平均粒径0.20 μmであった。

【0065】B1-2

5 L ガラス製フラスコに水151部、高級脂肪酸石鹼（炭素数18を主成分とする脂肪酸のナトリウム塩）0.12部、炭酸水素ナトリウム1部を仕込み、窒素気流下75℃に昇温した。75℃になった時点で過硫酸カリウム0.135部を添加した後、5分して、アクリル酸ブチルエステル（BA）95部、アクリロニトリル（AN）5部、メタクリル酸アリル（AMA）0.1部より成る単量体混合物のうち4部を仕込んだ。約数分で発熱が起こり、重合の開始が確認された。最初の単量体混合物の仕込後20分で、残りの単量体の連続添加を開始、3時間20分の時点でその添加を終了したが途中2時間の時点で脂肪酸石鹼1部を加え、2時間30分の時

*30

表2

アクリル系 ゴム重合体	組成・組成比		多官能性 ビニル単量体 AMA (部)	連鎖移動剤 TDM (部)	重量平均 粒径 (μm)
B1-1	BA	100	0.20	0	0.20
B1-2	BA/AN	95/5	0.10	0	0.17
B1-3	BA/ST	90/10	0.50	1.20	0.10
B1-4	BA/ST	50/50	0.20	0	0.20
B1-5	BA	100	5.00	0	0.20

【0070】2-2、グラフト共重合体B2の製造方法B2-1

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5 Lの反応器に、上記アクリル系ゴム状重合体ラテックスB1-1を固形分として100部、炭酸水素ナトリウム1.5部及び脱イオン水372部（ラテックスの水分含む）を仕込み、70℃に昇温した。昇温の途中60℃で水50部に溶解したピロリン酸ナトリウム2.2部、デキストロース0.63部及び硫酸第一鉄0.022部を添加した。70℃に達した時点で、スチ

50

*点で過硫酸カリウム0.015部を加えた。単量体混合物添加終了後80℃へ昇温し、さらに1時間同一温度にて重合を進めた。固形分濃度39.0重量%、平均粒径0.17 μmであった。

【0066】B1-3

B1-2において、以下のように変更した他はB1-2と同様に行なった。

初期高級脂肪酸石鹼	2 部
BA	90 部
ST	10 部（スチレン）
AMA	0.5部
TDM	1.2部

固形分濃度39.6%、平均粒径0.10 μmであった。

【0067】B1-4

B1-1において、単量体混合物の組成を以下のように変更した他はB1-1と同様に行なった。

BA	50 部
ST	50 部
AMA	0.2部

20 固形分濃度39.2%、平均粒径0.195 μmであった。

【0068】B1-5

B1-1において、単量体混合物の組成を以下のように変更した他はB1-1と同様に行なった。

BA	100 部
AMA	5 部

固形分濃度39.0%、平均粒径0.198 μmであった。以上まとめた結果を表2に示す。

【0069】

【表2】

レン143部、アクリロニトリル77部、トードデシルメルカプタン0.44部及びクメンハイドロパーオキサイド1.1部、不均化ロジン酸カリウム石鹼3.96部、脱イオン水88.2部を3時間30分かけて添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスに老化防止剤2.5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物B2-1を得た。

19

【0071】B2-2

アクリル系ゴム質重合体ラテックスとしてB1-2を用いた他は、B2-1と同様にして行なった。

【0072】B2-3

アクリル系ゴム質重合体ラテックスとしてB1-3を用いた他は、B2-1と同様にして行なった。

【0073】B2-4

アクリル系ゴム質重合体ラテックスとしてB1-4を用いた他は、B2-1と同様にして行なった。

【0074】B2-5

アクリル系ゴム質重合体ラテックスとしてB1-5を用いた他は、B2-1と同様にして行なった。

【0075】B2-6

B2-1において、単量体混合物の組成を以下のように変更した他は、B2-1と同様にして行なった。

ST 66 部
AN 154 部

*TDM

【0076】B2-7

B2-1において、単量体混合物の組成を以下のように変更した他は、B2-1と同様にして行なった。

ST 198 部
AN 22 部
TDM 0.44 部

【0077】B2-8

B2-1において、単量体混合物の組成を以下のように変更した他は、B2-1と同様にして行なった。

ST 65 部
AN 35 部
TDM 0.2 部

以上まとめた結果を表3に示す。

【0078】

【表3】

表3

グラフト 共重合体B	アクリル系 ゴム質重合体	アクリル系 ゴム質重合体量 (部)	単量体 組成・組成比		単量体量 (部)
B2-1	B1-1	100	ST/AN	65/35	220
B2-2	B1-2	100	ST/AN	65/35	220
B2-3	B1-3	100	ST/AN	65/35	220
B2-4	B1-4	100	ST/AN	65/35	220
B2-5	B1-5	100	ST/AN	65/35	220
B2-6	B1-1	100	ST/AN	30/70	220
B2-7	B1-1	100	ST/AN	90/10	220
B2-8	B1-1	100	ST/AN	65/35	100

【0079】3、硬質共重合体Cの製造方法

C-1

加熱冷却装置、湾曲タービン型攪拌装置、温度計、原料※

※助剤添加装置を備えたステンレス製オートクレーブに、
次ぎに示す原料助剤を仕込み、重合系内を窒素ガスで置換した。

AN 45 部
ST 10 部
テルベン系化合物 0.657 部
ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 0.02 部
アクリル酸・アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体 0.03 部
臭化ナトリウム 0.4 部
脱イオン水 70 部

【0080】攪拌しながら重合槽内温度を106℃に昇温し、少量のスチレンに溶解した1-tert-アゾー1-シアノシクロヘキサン0.15部を添加し、同温度で重合反応を開始した。重合を開始してから直ちに、スチレン36部を一定の速度で4時間30分の間連続添加をするとともに、同時に重合系の温度を4時間30分かけて128℃に昇温した。重合を開始してから、4時間30分後、スチレンの重合系への連続添加を終了し、続いて重合系の温度を45分間かけて145℃まで昇温した。重合を開始してから5時間15分後、重合系の温度を14

5℃に維持しながらさらに1時間ストリッピングを行なった。このストリッピングを終えた懸濁系を降温冷却し、濾別、水洗、乾燥して、ビーズ状の共重合体を得た。共重合体のAN%は、39.9%であった。

【0081】C-2

三菱化学(株)製AS樹脂SAN-C (AN%=30%)をそのまま用いた。

【0082】C-3

C-1においてオートクレーブ内に仕込むスチレンを3部、アクリロニトリルを70部、テルベン系化合物を

0.6部とし、連続添加のスチレンを2.7部とした他は、C-1と同様にして行なった。共重合体中のAN%は、69.9%であった。以上まとめた結果を表4に示す。

【0083】

【表4】

表4

硬質共重合体C	アクリロニトリル含有率 (%)	重量平均分子量 ($\times 10^4$)
C-1	39.9	8.0
C-2	27.0	16.0
C-3	69.9	15.0

表5

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
グラフト共重合体A配合量 (%)	A-1 30.0	A-2 38.6	A-3 19.3	A-4 38.6	A-1 30.0
グラフト共重合体B配合量 (%)	B2-1 28.8	B2-1 28.8	B2-1 28.8	B2-1 28.8	B2-2 28.8
硬質共重合体C配合量 (%)	C-1 41.2	C-1 32.6	C-1 51.9	C-2 32.6	C-1 41.2
アイゾット衝撃強度 (kg-cm/cm)	30	28	22	25	27
メルトフローレイト (g/10min.)	4.5	4.0	8.5	6.0	5.0
引張り強度 (kg/cm ²)	470	475	450	460	470
VICAT温度 (°C)	100	100	99	100	99
外観	○	○	○	○	○
耐薬品性	◎	◎	◎	○	◎

【0086】

【表6】

*【0084】実施例1~8

上記グラフト共重合体A、グラフト共重合体B及び硬質共重合体Cを表5に記載した割合で混合し、パンバリーミキサーで混練、ペレット化した。このペレットを用い射出成形機によって物性測定用及び耐フロン性測定用のテストピースを成形した。結果を表5に示す。

【0085】

【表5】

表5 続き

	実施例6	実施例7	実施例8
グラフト共重合体A 配合量 (%)	A-1 30.0	A-1 15.0	A-1 20.0
グラフト共重合体B 配合量 (%)	B2-3 28.8	B2-1 50.4	B2-1 19.2
硬質共重合体C 配合量 (%)	C-1 41.2	C-1 34.6	C-1 60.8
アイゾット衝撃強度 (kg-cm/cm)	28	20	20
メルトフローレイト (g/10min.)	7.0	10.0	9.0
引張り強度 (kg/cm ²)	450	440	480
VICAT温度 (℃)	98	98	100
外観	○	○	○
耐薬品性	◎	◎	○

*【0087】比較例1~14

上記グラフト共重合体A、グラフト共重合体B及び硬質共重合体Cを表6に記載した割合で混合し、パンバリーミキサーで混練、ペレット化した。このペレットを用い射出成形機によって物性測定用及び耐フロン性測定用のテストピースを成形した。結果を表6に示す。

【0088】

【表7】

10

20

*

表6

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
グラフト共重合体A 配合量 (%)	A-5 78.0	A-6 15.0	A-7 30.0	A-8 30.0	A-9 27.0
グラフト共重合体B 配合量 (%)	B2-1 16.6	B2-1 28.8	B2-1 28.8	B2-1 28.8	B2-1 28.8
硬質共重合体C 配合量 (%)	C-1 5.4	C-1 56.2	C-1 41.2	C-1 41.2	C-1 44.2
アイゾット衝撃強度 (kg-cm/cm)	50	10	5	13	28
メルトフローレイト (g/10min.)	2.0	7.0	4.0	4.6	5.5
引張り強度 (kg/cm ²)	470	440	460	430	460
VICAT温度 (℃)	100	97	100	97	99
外観	×	×	×	×	△
耐薬品性	×	◎	○	○	○

【0089】

【表8】

表6 続き1

	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
グラフト共重合体A 配合量 (%)	A-1 30.0	A-1 30.0	A-1 30.0	A-1 30.0	A-1 30.0
グラフト共重合体B 配合量 (%)	B2-4 28.8	B2-5 28.8	B2-6 28.8	B2-7 28.8	B2-8 18.0
硬質共重合体C 配合量 (%)	C-1 41.2	C-1 41.2	C-1 41.2	C-1 41.2	C-1 52.0
アイゾット衝撃強度 (kg-cm/cm)	26	28	30	25	25
メルトフローレイト (g/10min.)	5.0	5.5	3.0	6.0	5.5
引張り強度 (kg/cm ²)	470	460	490	450	460
VICAT温度 (℃)	100	98	101	97	98
外観	○	○	×	○	△
耐薬品性	×	×	◎	×	○

【0090】

* * 【表9】

表6 続き2

	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
グラフト共重合体A 配合量 (%)	A-1 30.0	A-1 5.0	A-1 50.0	A-1 5.3
グラフト共重合体B 配合量 (%)	B2-1 28.8	B2-1 64.8	B2-1 0.0	B2-1 5.1
硬質共重合体C 配合量 (%)	C-3 41.2	C-1 30.2	C-1 50.0	C-1 89.6
アイゾット衝撃強度 (kg-cm/cm)	26	14	32	5
メルトフローレイト (g/10min.)	2.5	9.5	4.0	25.0
引張り強度 (kg/cm ²)	490	450	460	420
VICAT温度 (℃)	101	97	98	95
外観	×	×	○	○
耐薬品性	◎	◎	×	×

【0091】表5、及び表6より以下の点が明らかとなる。

(1) 本発明により得られる熱可塑性樹脂組成物は、衝撃強度及び加工性のバランスに優れている（実施例1～8、比較例1～14参照）。

(2) 本発明により得られる熱可塑性樹脂組成物は、耐薬品性が優れている（実施例1～18、比較例1～14参照）。

(3) 本発明により得られる熱可塑性樹脂組成物は、外

観が優れている（実施例1～8、比較例1～14参照）。

【0092】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、次のように特別に有利な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。即ち、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、特定のグラフト共重合体2種、又は特定のグラフト共重合体2種と共重合体とからなり、耐衝撃性、耐薬品性、良好な成形加工性、及び得られる成型品は良好な外

靱を持ち、優れた耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物として使用することができる。

THIS PAGE BLANK (USP, 0)